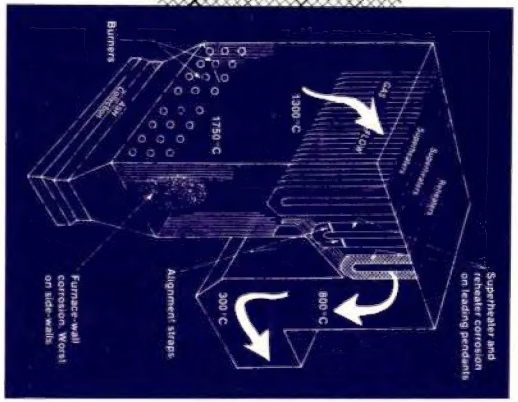
técnica

Revista de Engenharia ■ Publicação da Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico



Primeiro Número de 1991
ABRIL 1991 esc. 350$00

INSTITUTO TECNOLÓGICO
PARA A EUROPA COMUNITÁRIA

APOIAMOS A INOVAÇÃO TECNOLÓGICA

CRIAMOS "DESENVOLVIMENTO"

- FORMAÇÃO AVANÇADA EM ÁREAS ESTRATÉGICAS
- INVESTIGAÇÃO & DESENVOLVIMENTO
- ORGANIZAÇÃO E PLANEAMENTO DE PROJECTOS COMUNITÁRIOS
- PRESTAÇÃO DE SERVIÇOS PARA A INDUSTRIA
- ESTÁGIOS INTERNACIONAIS PARA RECÉM-LICENCIADOS
- INCUBAÇÃO DE EMPRESAS

Av. Rovisco Pais • 1096 LISBOA CODEX • Telef. 803660 - ext. 1538/1657 • Fax 899242

Técnica, revista de Engenharia

Propriedade
Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico

Director Científico:
Manuel de Abreu Faro
Director Executivo:
Paulo David Simões
Coord. Administrativo:
Gerardo Vieira Lisboa

Direcção, Administração e Publicidade:
AEIST
Av. Rovisco Pais
1000 Lisboa
Portugal

Telefones directos:
8481018 - 8489323
Extensão IST:
1248
Fax:
899242 (a/c AEIST)
E-Mail (bitnet, EARN):
aeistdoc@eta.ist.rccn.pt

Composição e impressão:
Editorial Império, Lda.
R. Salitre, 155 - 2º
1296 Lisboa Codex

Registo DGCS 101407
Depósito Legal 41683
ISSN 0040-1714
Tiragem: 5000 exemplares
Preço de capa: 350$00
Assinatura anual
(4 números):
Portugal 1250$00
Estrangeiro USD$12

Primeiro número de 1991 **Abril 1991**

Editorial 2
Normas de Admissão de Trabalhos e Instruções para os Autores 3

Artigo Convidado

Aspectos Estatísticos da Análise Espectral Analógica
F.E. Rebelo Simões 5

Notas Técnico-Científicas

Análise Monte-Carlo da Região do Espaço Catódico numa Descarga Luminescente de Azoto
Mário J. Pinheiro 21

Mechanistic Aspects of Fireside Corrosion in Boilers
C.A.C. Sequeira 27

Generalized Factorization and Singular Integral Equations in L_2
M. C. Câmara 31

Controlo Inteligente de Tráfego para redes de AGVs
Pedro M. Domingos, Paulo R. Oliveira 35

Aspectos Relevantes de Cronopotenciometria
M. A. G. Martins, C. A. C. Sequeira 41

A Nonrecursive Cepstral Factorization Algorithm
M. D. Ortigueira 55

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos respectivos autores.

Contribuiram para este número:
Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica
Conselho Directivo do Intituto Superior Técnico

EDITORIAL

A regularidade que se pretendia para a revista foi conseguida.

Este é o terceiro número desta nova fase e o primeiro, já, de 1991.

Consideramos extremamente positivo que estes factos se tenham acompanhado de um imediato aumento de interesse e de colaboração: originais já enviados, promessa de outras valiosas colaborações, artigos convidados que já são uma realidade num futuro próximo. Isto mostra que os docentes do IST, e ainda outros, estavam atentos e punham expectativa nos rumos da *TÉCNICA*.

No entanto, o original de que dispomos, embora valioso e não escasso, ainda não é suficiente para garantir um crescimento automático e natural da revista.

Outro factor material de limitação é a publicidade veiculada pela revista. Julgamos que no universo vasto que a *TÉCNICA* interessa, haverá quem encontre motivos fortes para anunciar na revista. Além da acção normal de qualquer publicidade, representa um investimento importante nos docentes mais jovens e ainda nos futuros engenheiros.

Finalmente, desejamos salientar que sem o apoio importante do Conselho Directivo do IST não teria sido possível conseguir o que em tão pouco tempo se conseguiu. Apreciávamos, era justo, que outros seguissem o exemplo do Conselho Directivo desta Escola.

NORMAS DE ADMISSÃO DE TRABALHOS E INSTRUÇÕES PARA OS AUTORES

1 A revista TÉCNICA, em princípio, publicará anualmente quatro números de natureza técnico-científica.

2 Atendendo ao contexto onde se insere e público a que, em conformidade e de modo principal, se destina, a revista integra-se a partir das três seguintes formas de publicação:

ARTIGOS POR CONVITE

São da iniciativa da Direcção da Técnica e destinam-se, em princípio, a trabalhos de síntese no domínio das ciências básicas ou ciências da engenharia. Além do mais, procura-se que estes artigos se constituam fontes recomendadas de estudo aos alunos e de consulta para investigadores e docentes.

ARTIGOS TÉCNICO-CIENTÍFICOS

São artigos submetidos a publicação. Destinam-se essencialmente a dar noticia sobre aquisições actuais da ciência e da técnica mas em termos que se vá além da simples divulgação, sendo desejável que nesses trabalhos figurem parâmetros e referências que permitam elaborar juízos críticos e comparativos. Fundamentalmente, uma notícia sucinta, com carácter crítico, dando conta de uma aquisição recente e importante para a técnica é a marca fundamental destes artigos que vão traduzir, em princípio, investigação científica realizada pelo autor.

NOTAS CIENTÍFICAS

Destinam-se essencialmente à apresentação de novos resultados no domínio da investigação científica ou do desenvolvimento tecnológico. Pretende-se uma nota curta, realçando os resultados alcançados e referenciando convenientemente trabalhos afins, evitando a exposição longa de antecedentes, que deverá ser remetida para referências. Deste modo, a originalidade que se pretende e se traduzirá pelos resultados novos que o autor apresenta é a marca fundamental de uma nota científica.

3 Sempre que tal se ofereça conveniente, a TÉCNICA ouvirá especialistas sobre a essência e estrutura dos trabalhos submetidos a publicação, com natural excepção dos *Artigos por Convite*. Quando o autor ou autores forem alunos é necessário que do trabalho conste a indicação de um supervisor de reconhecida idoneidade científica e técnica que tenha comparticipado na análise crítica e prévia discussão do trabalho em causa.

4 Os *Artigos por Convite* e os *Artigos Técnico-Científicos*, deverão ser escritos em língua portuguesa. As *Notas Científicas* poderão ser escritas em inglês ou francês.

5 Os autores deverão atender na elaboração dos artigos às seguintes condições:
- os *Artigos por Convite* não poderão exceder 30 páginas dactilografadas, incluindo o espaço reservado a ilustrações;
- os *Artigos Técnico-Científicos* não poderão exceder 15 páginas dactilografadas, incluindo o espaço reservado a ilustrações;
- as *Notas Científicas* não poderão exceder 8 páginas dactilografadas, incluindo o espaço reservado a ilustrações;
- nome exacto com que desejam figurar;
- ordem de entrada dos autores, havendo mais do que um;
- instituição(ões) a que pertençam e que desejem referir, indicando claramente o nome dessa instituição, morada e sigla.

6 Os trabalhos devem ser dactilografados a dois espaços, em folhas modelo A4, devidamente numeradas.

7 Os trabalhos devem ser enviados em triplicado, recomendando-se aos autores que conservem uma cópia.

8 Conjuntamente com o trabalho, devem ser enviados:
- título do trabalho em português e inglês;
- resumo em português e abstract em inglês, pelo menos;
- nome, direcção e telefone do autor e demais dados que facilitem o processo de revisão de provas.

9 Os autores deverão assegurar-se, antes de enviarem os originais, que estes não contenham erros, falta de dados, etc., pois que, na fase de revisão de provas, já não se admite inclusão de novo original e apenas se corrigirão erros de composição tipográfica.

10 As referências bibliográficas serão indicadas no texto por ordem numérica, usando algarismos árabes entre colchetes [], e a lista das mesmas, no final do artigo, obedecerá às seguintes normas:

Artigos de revistas:

Nome(s) do(s) autor(es) e iniciais (ano de publicação entre parêntesis). Nome do

artigo, *Nome da revista*, **número do volume**, página(s).

Livros:
Nome(s) do(s) autor(es) e iniciais (ano de publicação entre parêntesis). *Título*, editora, página(s).

Convem distinguir claramente entre referências e outra bibliografia que se recomende.

Trabalhos em que a matéria apresentada não esteja referenciada não são, em princípio, publicados. Este é um ponto fundamental em que se insiste.

11 Os quadros ou tabelas, numerados em romano, devem figurar no texto dactilografado, podendo ser encimados por um título conciso.

12 Os gráficos devem, de preferência, ser desenhados a tinta da china, em folhas separadas e de modo a estarem prontos para serem reproduzidos com a maior nitidez e qualidade gráfica possível. Quaisquer letras ou algarismos que neles figurem deverão ser suficientemente grandes para permitir a sua redução que, em princípio, fica ao critério do editor.

As folhas com os gráficos, figuras ou fotografias, deverão ser numeradas, indicando-se o trabalho a que dizem respeito. Além disso, no texto, indicar-se-á o local para a respectiva inclusão.

NOTA: *A TÉCNICA salienta a necessidade de os autores, quando for o caso, obterem em tempo as devidas autorizações de reprodução de excertos de outras obras, sendo esta matéria da inteira responsabilidade do autor.*

A TÉCNICA oferecerá cinco exemplares da Revista, por cada trabalho publicado, independentemente do número de autores.

Aspectos Estatísticos da Análise Espectral Analógica

F. E. Rebelo Simões

Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores do I.S.T.
Centro de Análise e Processamento de Sinais da Universidade Técnica de Lisboa (I.N.I.C.)

RESUMO

Apresenta-se um estudo estatístico do sinal de saída do analisador espectral analógico de banco de filtros, para sinais de entrada gaussianos estacionários. Define-se um estimador para o espectro dos sinais de entrada, cujas descentragem e variância são discutidas, assim como o erro quadrático médio.

Calculam-se as expressões aproximadas dos 3° e 4° cumulantes do sinal de saída e as suas versões normalizadas, em função dos parâmetros "*Largura de banda de ordem n*" e "*tempo de integração de ordem n*". Faz-se em seguida a comparação daqueles cumulantes com os correspondentes das distribuições χ^2 e lognormal. São feitas ainda considerações de índole numérica relativas a vários cumulantes de ordem superior, que apontam para um afastamento da distribuição do sinal de saída e do consequente estimador espectral já referido, em relação à distribuição habitualmente proposta do χ^2, e maior proximidade da lognormal, situação esta resultante essencialmente da utilização dum integrador exponencial.

Finalmente descreve-se brevemente o funcionamento do analisador heterodínico e mostra-se que, em determinadas condições para o filtro de banda, todo o estudo estatístico anteriormente feito é extensível a este analisador.

ABSTRACT

A statistical study is presented of the output of an analog spectral analyzer of the bank of filters type, with a stationary Gaussian input signal. The bias, variance and mean square error of the spectral estimator thus obtained are discussed. Some approximate expressions are derived for the 3rd and 4th cumulants of the output signal and their normalized versions, as functions of the "*nth order filter bandwidth*" and the "*nth order integration time*" of the low pass filter. Then a comparison is made between these cumulants and the cumulants of the χ^2 and lognormal distributions. Some numerical considerations are made regarding the nth order cumulants, which point to the output distribution being more close to the lognormal distribution than the commonly suggested χ^2 distribution. This situation stems primarily from the use of an exponential integrator.

Finally the heterodyne analyzer is briefly described and it is shown that, under certain specified conditions for the passband filters, all the statistical study previously made is still applicable to this analyzer.

Introdução

Em inúmeros problemas de Engenharia, Geofísica, Fisiologia e Econometria surge o conceito de espectro de potência e daí a necessidade de determinar esta grandeza empiricamente; isto pode fazer-se em tempo real directamente a partir das medidas feitas no momento ou, em tempo diferido, a partir de registos efectuados previamente.

Nesta última situação, se dispusermos por exemplo de um registo magnético, tanto podemos tratar os dados digitalmente - o que abre maiores possibilidades de processamento - como passar o registo por um analisador analógico, o que o coloca na primeira situação mais restritiva.

É desta situação mais restritiva, mas mais expedita e económica, que nos ocuparemos.

Vamos considerar dois tipos de analisadores espectrais: o analisador de banco de filtros, em que a frequência central de cada filtro percorre o espectro a analisar - continuamente ou por saltos - e o analisador heterodínico, de filtro fixo, em que inversamente é o espectro que se desloca até a frequência a analisar coincidir com a frequência central fixa do filtro do aparelho [1]

Quanto aos sinais a analisar, sabemos que os de maior interesse em Análise Espectral Analógica são os sinais estacionários (do ponto de vista da potência ou valor quadrático médio). Estão nestas condições os sinais periódicos (determinísticos ou não), de espectro discreto, e os sinais aleatórios estacionários em sentido lato, de espectro contínuo.

Vamos restringir-nos a estes últimos, dada a sua maior importância e a maior delicadeza da sua análise.

1 Na realidade, como referiremos adiante, estes aparelhos dispõem em geral de 2 ou 3 filtros fixos em lugar de 1, cada um com uma diferente largura de banda.

Original recebido para publicação em 6 de Dezembro de 1989

figura 1.1 Analisador espectral de banco de filtros.

1. O Analisador Espectral de Banco de Filtros

1.1 Princípio de funcionamento

O esquema simplificado dum analisador espectral analógico não heterodínico é essencialmente o indicado na figura 1.1.

O processamento do sinal implica portanto os três elementos principais seguintes:

- um filtro de banda estreita, centrado na frequência F em que se pretende estudar o espectro, e que produz o sinal $v(t)$ a partir de $x(t)$:

$$v(t)=x(t)*h(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau)\,h(t-\tau)\,d\tau \qquad (1.1)$$

em que $h(t)$ é a resposta impulsional do filtro.

A variação de F consegue-se à custa de um jogo de filtros ou dum filtro único de frequência central variável.

- um sistema quadrático que realiza a função ou operação

$$y(t)=v^2(t) \qquad (1.2)$$

- um filtro passa-baixo, de resposta impulsional g(t), que fornece o valor

$$z(t)=y(t)*g(t)=\int_{-\infty}^{+\infty} y(\tau)\,g(t-\tau)\,d\tau \qquad (1.3)$$

No caso normalizado tem-se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau)\,d\tau=1 \qquad (1.4)$$

e, admitindo-se que $g(t)$ é causal, o filtro passa-baixo comporta-se como um integrador (ponderado), que realiza a média ponderada do sinal $y(t)=v^2(t)$, ou seja, da potência instantânea do sinal filtrado $v(t)$.

A saída $z(t)$ parece assim, intuitivamente, dar uma indicação da potência média por banda de frequência, ou seja da densidade espectral de potência, mais vulgarmente chamada espectro de potência, do sinal de entrada $x(t)$.

Notemos no entanto que esta perspectiva é temporal, visto ser baseada no conceito de potência média temporal. Ora os sinais (de entrada) em apreciação são aleatórios, constituindo um processo estocástico (estacionário), ao qual corresponde um espectro definido a partir do conceito de potência média estatística.

Concomitantemente os sinais de saída $z(t)$ são igualmente aleatórios, constituindo eles próprios um processo estocástico igualmente estacionário[2].

No modelo que vamos adoptar existe equivalência entre as médias temporais usadas e as correspondentes médias estatísticas (ergodicidade), tanto para os sinais de entrada como para os de saída. Como é de esperar, a ergodicidade da saída resulta da suposta existente para a entrada.

Esta ergodicidade dos sinais de saída permite-nos comparar com fundamento as previsões teóricas (estatísticas) com os resultados obtidos ao longo do tempo, nomeadamente as flutuações do sinal.

1.2 Estimador espectral $\hat{S}_x(\omega)$

1.2.1 Determinação de E{ z(t) }

Vamos precisar as afirmações anteriormente feitas quanto ao significado do sinal de saída $z(t)$, estudando as suas propriedades estatísticas e relacionando-o com o espectro que se pretende analisar, de forma a deduzir daí um estimador espectral.

Este estimador ficaria completamente caracterizado pela sua distribuição estatística. Dado porém que a determinação desta representa um problema bastante difícil, limitar-nos-emos a estudar a descentragem, a variância e o erro quadrático médio, dando ainda algumas indicações sobre distribuições que se aproximam da real.

Consideremos então um sinal real $x(t)$ pertencente a um processo estocástico estacionário (em sentido lato), de densidade espectral $S_x(\omega)$, e vamos procurar relacionar $z(t)$, através da sua média $E\{z(t)\}$, com o espectro $S_x(\omega)$ em questão.

Se atendermos às expressões (1.1)-(1.4), tem-se

$$\begin{aligned} E\{z(t)\} &= \int_{-\infty}^{+\infty} E\{v^2(\tau)\}\,g(t-\tau)\,d\tau = \\ &= R_v(0)\int_{-\infty}^{+\infty} g(t-\tau)\,d\tau = R_v(0) \end{aligned} \qquad (1.5)$$

em que $R_v(\tau)$ é a (auto)correlação do sinal filtrado $v(t)$, dada por

2 No caso geral para que $z(t)$ seja estacionário em sentido lato é necessário e suficiente que $x(t)$ seja estacionário de 2ª e 4ª ordens, devido ao elemento quadrático. No caso particular de $x(t)$ ser gaussiano a estacionariedade deste processo em sentido lato implica a sua estacionariedade de qualquer ordem, o mesmo se dizendo para o processo $z(t)$ da saída.

$$R_v(\tau) = E\{v(t)\, v(t+\tau)\} \tag{1.6}$$

e $R_v(0)$ é a potência daquele sinal.

Ora, se designarmos por $S_v(\omega)$ o espectro de $v(t)$, o qual é, como sabemos, a transformada de Fourier (TF) de $R_v(\tau)$, tem-se

$$E\{z(t)\} = \int_{-\infty}^{+\infty} S_v(\omega)\, \frac{d\omega}{2\pi} = \int_{-\infty}^{+\infty} S_x(\omega)\, |H(\omega)|^2\, \frac{d\omega}{2\pi} \tag{1.7}$$

onde $H(\omega)$ é a resposta de frequência do filtro de banda, com (cf. figura 1.4)

$$H(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t)\, e^{-j\omega t}\, dt \tag{1.8}$$

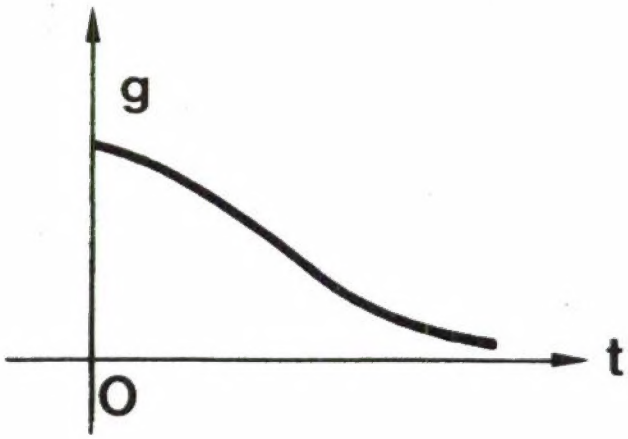


figura 1.2 Resposta impulsional do filtro passa-baixo.

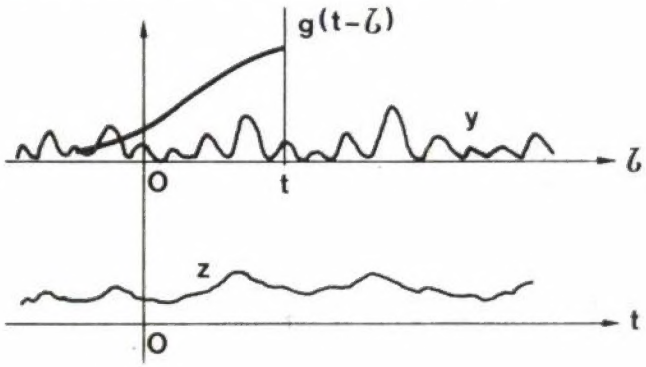


figura 1.3 Acção do filtro passa-baixo sobre a potência instantânea à saída do filtro de banda, $y(t) = v^2(t)$.

A expressão (1.7) é absolutamente geral e não se pode simplificar, a menos que se conheçam exactamente os dois factores da integranda.

Vamos admitir no que se segue que o filtro tem *resolução suficiente* para o espectro $S_x(\omega)$ a analisar, isto é, que a banda é suficientemente estreita de forma a que $S_x(\omega)$ varie lentamente dentro da gama em que $|H(\omega)|$ toma os valores mais elevados.

Podemos precisar um pouco esta hipótese, definindo a banda equivalente de ruído do filtro

$$B_h = \frac{\int_0^{\infty} |H(\omega)|^2 \frac{d\omega}{2\pi}}{|H(\omega)|^2_{max}} \tag{1.9}$$

Vemos que B_h representa a largura de banda de um filtro rectangular de ganho $|H(\omega)|_{max}$ que produzisse a mesma potência que o filtro real produz para uma entrada de ruído branco. (Fig. 1.5)

Com esta definição a hipótese anterior pode escrever-se: o espectro $S_x(\omega)$ tem pequena variação à escala de B_h.

Nestas condições (1.7) toma a forma aproximada

$$E\{z(t)\} \approx 2\, B_h\, S_x(2\pi F)\, |H(\omega)|^2_{max} \tag{1.10}$$

em que F é a frequência central do filtro.

A relação anterior sugere que utilizemos para estimador espectral a grandeza

$$\hat{S}_x(\omega) = \frac{z(t)}{2B_h\, |H(\omega)|^2_{max}} \tag{1.11}$$

Vemos assim que a estatística de $\hat{S}_x(\omega)$ é, aparte um factor constante, a mesma que a de $z(t)$.

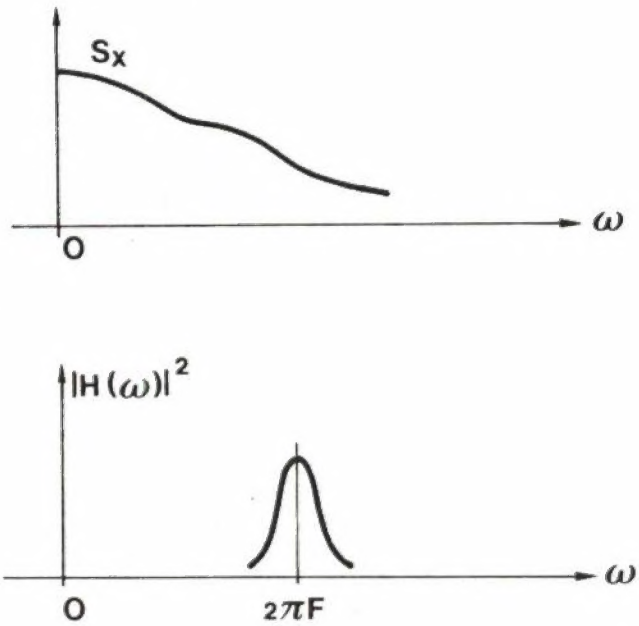


figura 1.4 Espectro de potência do sinal de entrada e função de transferência quadrática do filtro de banda.

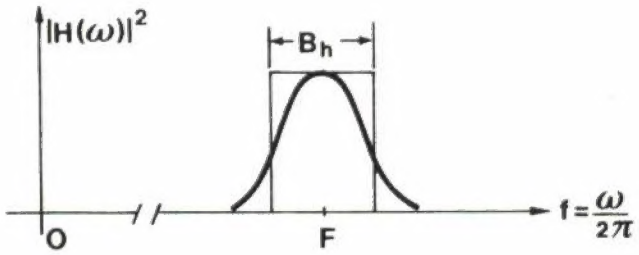


figura 1.5 Largura de banda equivalente de ruído dum filtro de banda. A área do rectângulo é igual à área do gráfico de $|H(\omega)^2|$.

1.2.2 Descentragem

A relação (1.10) é, como vimos, uma relação aproximada. A escolha de (1.11) para estimador mostra-nos que existe um erro de descentragem ou enviesamento ("bias"), definido por

$$D\hat{S}_x(\omega)=E\{\hat{S}_x(\omega)\}-S_x(\omega) \tag{1.12}$$

resultante da variação de $S_x(\omega)$ dentro da banda do filtro.

Se esta variação for pequena em valor relativo, pode obter-se com boa aproximação uma expressão para a descentragem. Para esse efeito usa-se o desenvolvimento aproximado (3 termos) em torno da frequência F,

$$S_x(\omega)=S_x(2\pi F)+(f-F)S_x'(2\pi F)+\frac{(f-F)^2}{2}S_x''(2\pi F) \tag{1.13}$$

(em que as derivadas são em ordem a $f=\omega/2\pi$)
e substitui-se na expressão (1.7) de $E\{z(t)\}$. Obtém-se

$$\begin{aligned}E\{z(t)\}=&\,2S_x(2\pi F)\int_0^\infty|H(\omega)|^2df+\\&+2S_x'(2\pi F)\int_0^\infty(f-F_0)|H(\omega)|^2df+\\&+2S_x'(2\pi F)\int_0^\infty|H(\omega)|^2df+\\&+S_x''(2\pi F)\int_0^\infty(f-F_0)^2|H(\omega)|^2df+\\&+2S_x''(2\pi F)(F_0-F)\int_0^\infty(f-F_0)|H(\omega)|^2df+\\&+S_x''(2\pi F)(F_0-F)^2\int_0^\infty|H(\omega)|^2df\end{aligned} \tag{1.14}$$

em que F_0 é a frequência do eixo de simetria (aproximada) de $|H(\omega)|^2$. Notemos que nos bancos de filtros reais de banda constante existe em geral aquela simetria, tendo-se neste caso $F_0=F$. Nos bancos de filtros de banda de percentagem constante existe assimetria em relação a F, mas há uma simetria aproximada em relação a uma outra frequência F_0. Para filtros de banda igual ou inferior a 1/3 de oitava (ex: 10%, 3%), F_0-$F \ll F$ (por exemplo F_0-$F \approx 0{,}7\%F$ no caso de 1/3 de oitava, e F_0-$F \approx 0{,}01\%F$ no caso de 3%).

A suposta simetria de $|H(\omega)|^2$ em relação a F_0 permite anular os 2° e 5° termos de (1.14). Podemos assim escrever, após substituição na expressão de $D\hat{S}_x(\omega)$, para $\omega=2\pi F$

$$\begin{aligned}D\hat{S}_x(2\pi F)=&(F_0-F)S_x'(2\pi F)+\frac{(F_0-F)^2}{2}S_x''(2\pi F)+\\&+\frac{I_0}{2B_h|H(\omega)|^2_{max}}S_x''(2\pi F)\end{aligned} \tag{1.15}$$

em que I_0, dado por

$$I_0=\int_0^\infty(f-F_0)^2|H(\omega)|^2df \tag{1.16}$$

representa o momento de inércia de $|H(\omega)|^2$ em relação ao eixo $f=F_0$.

Notemos que, dada a proximidade entre F e F_0, as duas primeiras parcelas de (1.15) representam com bastante exactidão a diferença $S_x(2\pi F_0)$ - $S_x(2\pi F)$, que se pode em princípio desprezar nas condições admitidas para $S_x(\omega)$. (No caso dos filtros de banda constante, simétricos, as duas parcelas são exactamente nulas).

Fica assim finalmente

$$D\hat{S}_x(2\pi F)=\frac{I_0}{2B_h|H(\omega)|^2_{max}}S_x''(2\pi F) \tag{1.17}$$

Pode verificar-se que

$$I_0=\frac{|H(\omega)|^2_{max}B_h^3}{K} \tag{1.18}$$

em que K é uma constante que depende da forma do filtro. Para o filtro rectangular, $K=12$. Para filtros reais, K é um pouco menor (para um Butterworth de ordem 8, $K=10.2$, para um "raised cosine" , $K=7.65$).

Vemos assim que

$$D\hat{S}_x(2\pi F)=\frac{1}{2K}B_h^2S_x''(2\pi F) \tag{1.19}$$

A descentragem cresce com o quadrado da banda e é tanto menor quanto mais rectilíneo for o gráfico do espectro dentro da banda do filtro.

1.2.3 Variância de $\hat{S}_x(\omega)$

Até aqui não se fez nenhuma restrição aos sinais $x(t)$, admitindo-se apenas que são estacionários (sentido lato). No que se segue vamos supor que o processo $x(t)$ é gaussiano estacionário, de média nula [3].

Da definição do estimador tem-se

$$var\{\hat{S}_x(2\pi F)\}=\frac{1}{4B_h^2|H(\omega)|^4_{max}}var\{z(t)\} \tag{1.20}$$

É necessário portanto determinar var{z(t)}.

Já vimos que $E\{z(t)\}$ não depende do tempo, o que é uma das condições de estacionariedade lata de $z(t)$. Na realidade, como se pode provar, dada a existência entre $x(t)$ e $z(t)$ de duas relações de linearidade e de uma relação quadrática, a estacionariedade lata de $z(t)$ exige a estacionariedade lata e ainda a estacionariedade de 4ª ordem de $x(t)$.

Nestas condições pode definir-se a covariância de $z(t)$

$$\begin{aligned}C_z(\tau)=&E\{[z(t)-E\{z(t)\}][z(t+\tau)-E\{z(t+\tau)\}]\}=\\&=R_z(\tau)-[E\{z(t)\}]^2\end{aligned} \tag{1.21}$$

em que $R_z(\tau)$ é a correlação de $z(t)$.

3 Esta hipotese da média nula não tira nenhuma generalidade ao problema, dado que se existir uma média $E\{x(t)\}\neq 0$, o filtro $H(\omega)$ corta a componente contínua, fornecendo um valor $E\{v(t)\}=0$.

Se calcularmos a TF de $C_z(\tau)$ - admitindo que existe - obteremos a parte própria do espectro de potência de $z(t)$, isto é, sem a função delta na origem correspondente à componente contínua $E\{z(t)\}$.

Vamos designar este espectro próprio por $S_{z_0}(\omega)$, uma vez que se identifica com o espectro de $z_0(t)=z(t)-E\{z(t)\}$. Tem-se então

$$S_{z_0}(\omega)=\int_{-\infty}^{+\infty} C_z(\tau)\, e^{-j\omega\tau}\, d\tau \qquad (1.22)$$

$$C_z(\tau)=\int_{-\infty}^{+\infty} S_{z_0}(\omega)\, e^{j\omega\tau}\, d\omega / 2\pi \qquad (1.23)$$

Por outro lado o filtro passa-baixo, que constitui o integrador, introduz a relação

$$S_{z_0}(\omega)=|G(\omega)|^2 S_{y_0}(\omega) \qquad (1.24)$$

em que $S_{z_0}(\omega)$ é por sua vez a parte própria do espectro de $y(t)$ [4] e $G(\omega)$ é a TF de $g(t)$.

Como $var\{z(t)\}=C_z(0)$, vem finalmente

$$var\{z(t)\}=\int_{-\infty}^{+\infty} |G(\omega)|^2 S_{y_0}(\omega)\, \frac{d\omega}{2\pi} \qquad (1.25)$$

Resta assim determinar $S_{y_0}(\omega)$, TF de $C_y(\tau)$.

Ora

$$C_y(\tau)=E\{v^2(t)\, v^2(t+\tau)\}-[E\{v^2(t)\}]^2= \qquad (1.26)$$
$$=E\{v^2(t)\, v^2(t+\tau)\}-R_v^2(0)$$

A primeira parcela de (1.26) é um momento de 4ª ordem do processo $v(t)$ que, resultando do processo $x(t)$ através de uma filtragem linear é, como este, gaussiano. Por outro lado, como já referimos, $E\{v(t)\}=0$.

Ora, para variáveis multinormais v_i de valor médio nulo pode obter-se a relação [1]

$$E\{v_1 v_2 v_3 v_4\}= \qquad (1.27)$$
$$E\{v_1 v_2\}E\{v_3 v_4\}+E\{v_1 v_3\}E\{v_2 v_4\}+E\{v_1 v_4\}E\{v_2 v_3\}$$

Se fizermos

$$v_1 = v_2 = v(t)$$

$$v_3 = v_4 = v(t+\tau)$$

resulta facilmente, de (1.26) e (1.27)

$$C_y(\tau) = 2\, R_v^2(\tau) \qquad (1.28)$$

que é uma relação fundamental.

Podemos agora calcular $S_{y_0}(\omega)$ a partir do 2º teorema da convolução

$$S_{y_0}(\omega)=2\, S_v(\omega) * S_v(\omega) / 2\pi=$$
$$=2\int_{-\infty}^{+\infty} S_v(\lambda)\, S_v(\omega-\lambda)\, d\lambda / 2\pi \qquad (1.29)$$
$$=2\int_{-\infty}^{+\infty} S_v(\lambda)\, S_v(\lambda+\omega)\, d\lambda / 2\pi$$

por ser $S_v(\omega)$ uma função par.

4 A estacionariedade de $z(t)$ implica a de $y(t)$ da mesma ordem.

Para um filtro rectangular e $S_x(\omega)$ uniforme dentro da banda do filtro, $S_{y_0}(\omega)$ varia linearmente. Para o mesmo filtro e $S_x(\omega)$ variando lentamente dentro da referida banda, verifica-se uma ligeira modificação em relação à situação anterior, apresentando $S_{y_0}(\omega)$ junto à origem ($f=0$) uma concavidade voltada para cima ou para baixo, conforme a concavidade de $S_x(\omega)$ esteja maioritariamente voltada para cima ou para baixo, respectivamente, dentro da banda do filtro.

Para $S_x(\omega)$ constante dentro da banda e para filtros reais verifica-se que a situação anterior se acentua, com a concavidade voltada para baixo junto à origem. Finalmente o caso mais geral em que $S_x(\omega)$ varia lentamente conduz a um reforço ou a uma atenuação desta situação (Fig. 1.6).

figura 1.6 Espectros de potência dos sinais $v(t)$ e $y_0(t)=y(t)-E\{y(t)\}$.

É esta grandeza $S_{y_0}(\omega)$ que introduzida em (1.25), e tendo em atenção (1.20) permitirá calcular $var\{\hat{S}_x(2\pi F)\}$

$$var\{\hat{S}_x(2\pi F)\}=\frac{1}{4B_h^2\,|H(\omega)|^4_{max}}\int_{-\infty}^{+\infty}|G(\omega)|^2 S_{y_0}(\omega)\, df \qquad (1.30)$$

Notemos que tanto $var\{z(t)\}$ como $var\{\hat{S}_x(\omega)\}$ dependem de F através do espectro $S_{y_0}(\omega)$.

A variância de $\hat{S}_x(2\pi F)$ pode normalizar-se pela média $E\{\hat{S}_x(2\pi F)\}$;

$$\sigma^2=\frac{var\{\hat{S}_x(2\pi F)\}}{[E\{\hat{S}_x(2\pi F)\}]^2} \qquad (1.31)$$

Quanto ao erro quadrático médio tem-se, por definição

$$\varepsilon^2=E\left\{[\hat{S}_x(2\pi F)-S_x(2\pi F)]^2\right\} \qquad (1.32)$$

ou, expresso na variância e na descentragem,

$$\varepsilon^2=var\{\hat{S}_x(2\pi F)\}+[D\,\hat{S}_x(2\pi F)]^2 \qquad (1.33)$$

Sob forma normalizada, tem-se

$$\epsilon^2=\frac{\varepsilon^2}{[E\{\hat{S}_x(2\pi F)\}]^2}=\sigma^2+\left|\frac{D\,\hat{S}_x(2\pi F)}{E\{\hat{S}_x(2\pi F)\}}\right|^2 \qquad (1.34)$$

Todas estas expressões são gerais, não se podendo explicitar melhor, a menos que se concretizem as grandezas que caracterizam o problema, e que são:

- O espectro $S_x(\omega)$ a analisar
- A função de transferência quadrática $|H(\omega)|^2$ dos filtros de banda
- A função de transferência quadrática $|G(\omega)|^2$ do integrador.

1.2.4 Cálculo exacto de var{$\hat{S}_x(\omega)$} em condições ideais

A título ilustrativo, e para fornecer ordens de grandeza, vamos considerar uma situação em que é possível o cálculo exacto da *var{z(t)}*.

Trata-se do caso em que o filtro é rectangular (módulo de *H*), o integrador é exponencial no tempo (situação comum, com um circuito RC) e o espectro $S_x(\omega)$ se supõe constante dentro da banda do filtro.

A situação é ilustrada pelas figuras 1.7 e 1.8

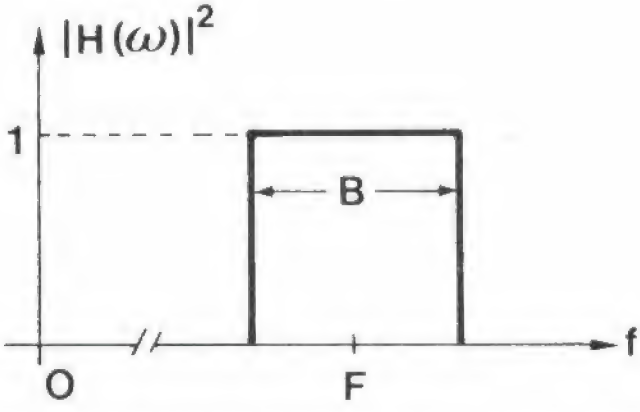


figura 1.7 Função de transferência quadrática dum filtro rectangular.

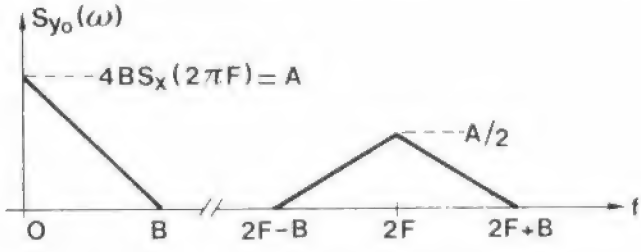


figura 1.8 Espectro de potência do sinal $y_0(t) = y(t) - E\{y(t)\}$, para o caso do filtro rectangular da figura 1.7 .

tendo-se

$$|G(\omega)|^2 = \frac{1}{1+(\omega RC)^2} \tag{1.35}$$

$$\begin{aligned} S_{y_0}(\omega) = {} & 4S_x^2(2\pi F)[B-|f|] && |f|<B \\ & 2S_x^2(2\pi F)[B-|f-2F|] && |f-2F|<B \\ & 2S_x^2(2\pi F)[B-|f+2F|] && |f+2F|<B \\ & 0 && \textit{fora destes intervalos} \end{aligned} \tag{1.36}$$

Nestas condições a expressão (1.30) é facilmente integrável, conduzindo ao resultado

$$var\{\hat{S}_x(2\pi F)\} = S_x^2(2\pi F)[U(N\pi) - V(N\pi)] \tag{1.37}$$

com

$$U(\xi) = \frac{1}{\xi}[2f_1(\xi) - 2f_m(\xi) + f_{m+1}(\xi) + f_{m-1}(\xi)] \tag{1.38}$$

$$V(\xi) = \frac{1}{\xi^2}[2g_1(\xi) - 2g_m(\xi) + g_{m+1}(\xi) + g_{m-1}(\xi)] \tag{1.39}$$

$$f_k(\xi) = k\, arctg\, k\xi \tag{1.40}$$

$$g_k(\xi) = \frac{1}{2}\log(1+k^2\xi^2) \tag{1.41}$$

$$N = 2BRC \tag{1.42}$$

$$m = \frac{2F_0}{B} \tag{1.43}$$

em que F_0 é a frequência central do filtro, quase coincidente com *F*.

Para diferentes filtros de banda de percentagem constante, desde 1% até 1/3 de oitava, obtêm-se, até à 3ª casa decimal, os resultados constantes do quadro

N	3	5	10	25	50	100	200
N(U-V)	.781	.848	.910	.956	.975	.986	.992

quadro 1.1

Pode verificar-se facilmente que se tem

$$\lim_{N\to\infty} NU(N\pi) = 1 \tag{1.44}$$

$$\lim_{N\to\infty} NV(N\pi) = 0 \tag{1.45}$$

$$\lim_{N\to\infty} N^2 V(N\pi) = \frac{2}{\pi} \tag{1.46}$$

$$\begin{aligned} U(0) &= 4 \\ V(0) &= 2 \\ \lim_{N\to 0} var\{\hat{S}_x(2\pi F)\} &= 2S_x^2(2\pi F) \end{aligned} \tag{1.47}$$

De (1.44/45) conclui-se que var{$\hat{S}_x(2\pi F)$} tem como expressão assintótica ($N\to\infty$)

$$var\{\hat{S}_x(2\pi F)\}_{ass} = \frac{1}{N}S_x^2(2\pi F) \tag{1.48}$$

Vemos assim que, tomando este valor assintótico como o verdadeiro, se comete um erro (por excesso), que para $N>10$ é inferior a 9%, para $N>25$ é inferior a 5% e para $N>100$ é inferior a 1,4%.

Nestas condições pode-se escrever

$$var\{\hat{S}_x(2\pi F)\} = (1-\theta_2)\frac{1}{BT}S_x^2(2\pi F) \tag{1.49}$$

em que θ_2 é o erro de aproximação assintótica no cálculo de var{$\hat{S}_x(2\pi F)$}, com $0<\theta_2<1$, e se fez $T=2RC$.

A grandeza T - tempo equivalente de integração - é o inverso da largura de banda do integrador, como se pode verificar facilmente [c.f. 1.56].

$$T^{-1} = B_g \tag{1.50}$$

A variância normalizada σ^2 é dada por (1.31), ou seja

$$\sigma^2 = (1-\theta_2)\frac{1}{BT} \tag{1.51}$$

$$\sigma^2_{ass} = \frac{1}{BT} \tag{1.52}$$

Note-se que na hipótese assumida de $S_x(\omega)$ não variar dentro da banda, não existe descentragem, pelo que $\epsilon^2 = \sigma^2$.

1.2.5 O caso geral dos filtros reais

Neste caso não se pode fazer uma análise exacta. Em vez disso podemos determinar expressões aproximadas para var$\{\hat{S}_x(2\pi F)\}$, pondo apenas duas hipóteses simplificativas:

A. O espectro $S_x(\omega)$ varia lentamente à escala da banda do filtro
B. A banda do filtro é muito superior à banda do integrador.

A hipótese B corresponde a admitir que $G(\omega)$ está muito concentrada junto à origem, em comparação com $S_{y_0}(\omega)$, o que equivale a supor que à escala das flutuações de $y(t)$, o filtro passa-baixo tem um tempo de integração[5] grande, permitindo reduzir aquelas flutuações.

Esta hipótese está ilustrada na figura 1.9.

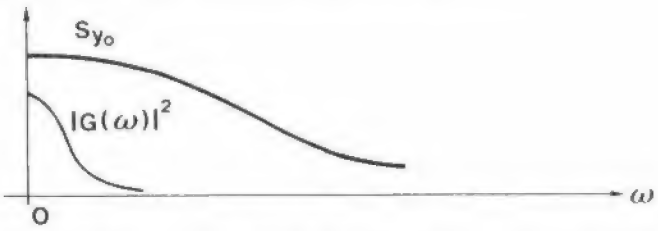


figura 1.9 Espectro de potência do sinal $y_0(t) = y(t) - E\{y(t)\}$ para um filtro real e função de transferência quadrática do filtro passa-baixo.

Podemos nestas condições tomar, no integral (1.25) $S_{y_0}(\omega)$ como constante e igual a $S_{y_0}(0)$, sem cometer erro apreciável.

Vem assim

$$var\{z(t)\} \approx S_{y_0}(0) \int_{-\infty}^{+\infty} |G(\omega)|^2 \, df = \\ = 2\int_{-\infty}^{+\infty} S_y^2(\omega)\, df \int_{-\infty}^{+\infty} |G(\omega)|^2 \, df \tag{1.53}$$

Usando agora a hipótese A, vem

$$S_y(\omega) \approx S_x(2\pi F)\,|H(\omega)|^2 \tag{1.54}$$

donde, recorrendo à relação de Parseval para o filtro passa-baixo e à paridade de H(ω),

$$var\{z(t)\} \approx 4S_x^2(2\pi F)\int_{-\infty}^{+\infty} g^2(t)\,dt \int_0^{\infty} |H(\omega)|^4\, df \tag{1.55}$$

Se definirmos largura de banda B_g do integrador como

$$B_g = \int_{-\infty}^{+\infty} |G(\omega)|^2 \frac{df}{G^2(0)} \quad (cf\ 1.9) \tag{1.56}$$

e utilizarmos (1.10), vem finalmente

$$\frac{var\{z(t)\}}{[E\{z(t)\}]^2} \approx \frac{B_g}{B_s} \tag{1.57}$$

em que B_s - banda estatística do filtro - é definida como

$$B_s = \frac{\left[\int_0^{\infty} |H(\omega)|^2\, df\right]^2}{\int_0^{\infty} |H(\omega)|^4\, df} \tag{1.58}$$

É evidente que da relação $\hat{S}_x(2\pi F) = Cz(t)$ resulta

$$\frac{var\{S_x(2\pi F)\}}{[E\{S_x(2\pi F)\}]^2} = \frac{var\{z(t)\}}{[E\{z(t)\}]^2} \approx \frac{B_g}{B_s} = \frac{1}{B_s T_e} \tag{1.59}$$

em que T_e é o tempo equivalente de integração, inverso de B_g.

De notar que, no caso do filtro rectangular, $B_s = B_h = B$.

No caso dos filtros reais pode provar-se que se tem $B_s > B_h$.

Por exemplo nos filtros dos analisadores Brüel e Kjaer tem-se

$$B_s \approx \frac{4}{3} B_h$$

A expressão (1.59) mostra que a hipótese B pode ser escrita equivalentemente

$$B_g \ll B_s \quad ou\ ainda \\ \sigma^2 \ll 1 \tag{1.60}$$

Na realidade a expressão (1.59) é, como vimos, uma expressão assintótica, devendo escrever-se com mais rigor

$$\frac{var\{S_x(2\pi F)\}}{[E\{S_x(2\pi F)\}]^2} = (1-\theta_2)\frac{B_g}{B_s} = (1-\theta_2)\frac{1}{B_s T_e} \tag{1.61}$$

Aliás a análise que acabámos de fazer contempla o caso do filtro rectangular estudado anteriormente, bastando pôr em (1.61) $B_s = B$. O estudo exacto feito antes permite-nos, na realidade, determinar o valor de θ_2 em função de BT.

Voltemos à expressão do erro quadrático médio normalizado.

5 No caso do integrador exponencial T = 2RC, como já vimos. No caso geral T é por definição o inverso da largura de banda B_g.

Da expressão (1.34) de ϵ^2 conclui-se que para tornar esta grandeza arbitrariamente pequena é necessário actuar nas duas parcelas - a da variância e a da descentragem.

Para reduzir a primeira é preciso aumentar indefinidamente o produto $B_s T_e$.

Para reduzir a segunda é preciso inversamente diminuir B_h (cf 1.19), e portanto B_s.

É óbvio que estas condições implicam

$$B_s \to 0$$
$$T_e \to \infty \qquad (1.62)$$
$$B_s T_e \to \infty$$

o que se consegue fazendo decrescer mais depressa $1/T_e$ ou seja B_g, do que B_s. Podemos portanto concluir que, se fizermos variar B_s e T_e de acordo com as condições anteriores, o erro (relativo) do estimador $\hat{S}_x(2\pi F)$ pode tornar-se tão pequeno quanto quisermos.

Isto é

$$\lim_{\substack{B_s T_e, T_e \to \infty \\ B_s \to 0}} \epsilon^2\{\hat{S}_x(2\pi F)\} = 0 \qquad (1.63)$$

ou ainda

$$l.i.m.\ \hat{S}_x(2\pi F)^{(6)} = S_x(2\pi F) \qquad (1.64)$$

Isto significa que o estimador $\hat{S}_x(2\pi F)$ é *consistente*.

1.3. Outros parâmetros da distribuição de z(t)

1.3.1

A determinação exacta da estatística de $z(t)$ - ou de $\hat{S}_x(\omega)$ - é um problema naturalmente mais difícil do que a da variância, que já considerámos, sendo dum modo geral inviável analiticamente.

A literatura da especialidade apresenta duas atitudes diferentes nesta matéria:

- uma simplista , mais corrente, em que se aproxima a distribuição por uma distribuição em χ^2 - mais precisamente - $A\chi_\nu^2$ - em que o factor A e o número ν de graus de liberdade são determinados de forma a fornecer a mesma média e a mesma variância que $z(t)$.
- outra, muito pouco frequente, em que se determina numericamente - dadas certas hipóteses relativas ao filtro ou ao integrador - a distribuição, através por exemplo do cálculo numérico da transformada de Laplace da função geradora de momentos (ver por ex: [2]).

Vamos tomar aqui uma posição um pouco diferente - vamos, embora sem o rigor numérico da segunda atitude, procurar ir mais além do que se faz na primeira atitude, isto é, vamos determinar aproximadamente alguns momentos de ordem superior de $z(t)$ e compará-los com os correspondentes da distribuição χ^2, a fim de concluir da validade de usar esta distribuição como modelo.

6 l.i.m. - limite em média quadrática (limit in the mean).

1.3.2 - O 3º momento

1.3.2.1.

Na realidade vamos determinar o 3º momento central de $z(t)$, que coincide com o 3º cumulante (precisaremos adiante este conceito).

Seguiremos um caminho paralelo ao seguido na determinação da $var\{z\}$, que é um 2º momento central.

Assim vamos obter este momento k_3^z a partir do espectro (próprio) de 3ª ordem de $z(t)$ - Transformada de Fourier dupla da função cumulante $K_3^z(\tau_1,\tau_2)$ - dado que $k_3^z = K_3^z(0,0)$. O espectro de 3ª ordem de $z(t)$ relaciona-se com o de $y(t)$ através de uma função de transferência de 3ª ordem. Será pois necessário determinar o espectro $S_3^y(\omega_1,\omega_2)$, o que se faz por TF dupla do 3º momento central (cumulante) $K_3^y(\tau_1,\tau_2)$.

Como $y = v^2$, o referido momento é na verdade um momento de 6ª ordem do processo gaussiano de média nula $v(t)$. Graças às propriedades dos processos gaussianos aquela grandeza calcula-se fácilmente, assim se completando a operação. Veremos a seguir em pormenor como se procede.

Vejamos então. Para a 3ª ordem a função cumulante identifica-se com a covariância de 3ª ordem, tendo-se para $z(t)$ estacionário [7]

$$K_3^z(\tau_1,\tau_2) = C_3^z(\tau_1,\tau_2) = \qquad (1.65)$$
$$E\{[z(t) - E\{z(t)\}][z(t+\tau_1) - E\{z(t)\}][z(t+\tau_2) - E\{z(t)\}]\}$$

Pode definir-se o espectro de 3ª ordem ou bispectro de $z(t)$

$$S_3^z(\omega_1,\omega_2) = \iint_{-\infty}^{+\infty} K_3^z(\tau_1,\tau_2)\, e^{-j(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2)}\, d\tau_1\, d\tau_2 \qquad (1.66)$$

que com $K_3^z(\tau_1,\tau_2)$ constitui um par de Fourier

$$K_3^z(\tau_1,\tau_2) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{+\infty} S_3^z(\omega_1,\omega_2)\, e^{j(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2)}\, d\omega_1\, d\omega_2 \qquad (1.67)$$

Por outro lado, e em relação às grandezas correspondentes do sinal $y(t)$, tem-se, de (1.3)

$$S_3^z(\omega_1,\omega_2) = S_3^y(\omega_1,\omega_2)\ T_g(\omega_1,\omega_2) \qquad (1.68)$$

em que $T_g(\omega_1,\omega_2)$ é a função de transferência de 3ª ordem do passa-baixo, que é dada por

$$T_g(\omega_1,\omega_2) = G(\omega_1)\, G(\omega_2)\, G(-\omega_1 - \omega_2) \qquad (1.69)$$

A grandeza pretendida k^2_3 que estende para a 3ª ordem o conceito de variância, obtém-se a partir da função cumulante com $\tau_1 = \tau_2 = 0$.

Portanto

$$k_3^z = K_3^z(0,0) = \frac{1}{4\pi^2} \int\int_{-\infty}^{+\infty} S_3^y(\omega_1,\omega_2)\, T_g(\omega_1,\omega_2)\, d\omega_1 d\omega_2 \qquad (1.70)$$

7 Ver nota (2).

O problema que se põe então é a determinação de $S_3^y(\omega_1,\omega_2)$, ou seja, do bispectro (próprio)[8] do sinal $y(t)$. Para esse efeito vamos calcular $K^y_3(\tau_1,\tau_2)$.

Se fizermos

$$y(t)=y_1 \qquad y(t+\tau_1)=y_2 \qquad y(t+\tau_2)=y_3 \tag{1.71}$$

e atendermos a que a função cumulante de 3ª ordem se identifica com a função momento central, vem fácilmente

$$K_3(y_1,y_2,y_3)= E\{y_1y_2y_3\}-\{E\{y_1\}E\{y_2y_3\}\}_3+2E\{y_1\}E\{y_2\}E\{y_3\} \tag{1.72}$$

em que $\{\ \}_3$ representa todas as permutações possíveis sem repetição.

O primeiro termo do segundo membro desta expressão é o momento de 6ª ordem $E\{v^2(t)\ v^2(t+\tau_1)\ v^2(t+\tau_2)\}$. Para o cálculo deste momento utilizamos a relação geral, válida para o caso gaussiano [1] de média nula

$$E\{v_1v_2v_3v_4v_5v_6\}=\{E\{v_1v_2\}E\{v_3v_4\}E\{v_5v_6\}\}_{15} \tag{1.73}$$

Quanto ao segundo termo, é constituído por 3 parcelas do tipo $E\{\ v^2(t)\ \}\ E\{\ v^2(t+\tau_1)\ v^2(t+\tau_2)\ \}$ produto dum momento de 2ª ordem por um de 4ª ordem [cf (1.27)].

Efectuando os cálculos e reduzindo os termos semelhantes, chega-se sem dificuldade ao resultado

$$K_3^y(\tau_1,\tau_2)=8\,R_v(\tau_1)\,R_v(\tau_2)\,R_v(\tau_2-\tau_1) \tag{1.74}$$

que é uma primeira generalização de (1.28).

1.3.2.2 Bispectro (próprio) de y(t). Cálculo de k^z_3

Trata-se como dissemos da TF dupla da expressão anterior.

Tem-se assim

$$S_3^y(\omega_1,\omega_2)= =8\int\int_{-\infty}^{+\infty} R_v(\tau_1)\,R_v(\tau_2)\,R_v(\tau_2-\tau_1)\,e^{-j(\omega_1\tau_1+\omega_2\tau_2)}\,d\tau_1\tau_2 \tag{1.75}$$

Exprimindo por exemplo $R_v(\tau_2-\tau_1)$ na sua TF, $S_v(\omega)$, resulta finalmente

$$S_3^y(\omega_1,\omega_2)=8\int_{-\infty}^{+\infty} S_v(\lambda)\,S_v(\lambda+\omega_1)\,S_v(\lambda+\omega_1+\omega_2)\frac{d\lambda}{2\pi} \tag{1.76}$$

que é a primeira extensão da expressão (1.29).

Para o cálculo de k_3^z teremos de recorrer a (1.70).

Tal como na 2ª ordem, esta expressão só se pode determinar com rigor se se conhecer exactamente $S_v(\omega)$, ou seja, $S_x(\omega)$ e $H(\omega)$, podendo no entanto calcular-se aproximadamente se se fizer o mesmo tipo de simplificações que se adoptaram para a 2ª ordem.

Assim, vamos admitir que $S_x(\omega)$ varia lentamente dentro da banda do filtro e que esta é muito superior à do integrador. Admitimos assim que concentração de $T_g(\omega_1,\omega_2)$ junto à origem é muito superior à de $S_3^y(\omega_1,\omega_2)$, e vamos tomar em (1.70) $S_3^y(0,0)$ em lugar de $S_3^y(\omega_1,\omega_2)$. É de esperar que o erro cometido, por excesso, para uma mesma relação B_g/B_h, seja superior ao da 2ª ordem, dada a subida de dimensão (basta comparar, para o caso do filtro rectangular, as concentrações de T_g e S_3^y ao longo dos eixos principais e da bissectriz $\omega_1=\omega_2$).

Virá então

$$k_3^z=(1-\theta_3)\,S_3^y(0,0)\int\int_{-\infty}^{+\infty} T_g(\omega_1,\omega_2)\,d\omega_1 d\omega_2/4\pi^2 =(1-\theta_3)\,8\int_{-\infty}^{+\infty} S_v^3(\omega)\,df\int\int_{-\infty}^{+\infty} T_g(\omega_1,\omega_2)\,d\omega_1 d\omega_2/4\pi^2 \tag{1.77}$$

em que θ_3 é o erro cometido $(0<\theta_3<1)$ [9].

Ora

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S_v^3(\omega)\,df \approx 2\,S_x^3(2\pi F)\int_0^{\infty}|H(\omega)|^6\,df \tag{1.78}$$

Por outro lado

$$\frac{1}{4\pi^2}\int\int_{-\infty}^{+\infty} T_g(\omega_1,\omega_2)\,d\omega_1 d\omega_2 = \frac{1}{4\pi^2}\int\int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega_1)\,G(\omega_2)\,G(-\omega_1-\omega_2)\,d\omega_1 d\omega_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} g^3(t)\,dt \tag{1.79}$$

como se pode verificar, exprimindo $G(-\omega_1-\omega_2)$ em g(t).

Finalmente

$$k_3^z=(1-\theta_3)\,16\,S_x^3(2\pi F)\int_0^{\infty}|H(\omega)|^6\,df\int_0^{\infty} g^3(t)\,dt \tag{1.80}$$

para o caso real em que o integrador é causal.

A expressão (1.80) com $\theta_3=0$ representa a expressão assintótica de k^z_3, quando B_g/B_h tende para zero.

1.3.3 O 4º momento

1.3.3.1.

Ao contrário do que sucede nas ordens inferiores, o momento central é distinto do cumulante. Sigamos um caminho análogo aos anteriores e comecemos por calcular a função cumulante de 4ª ordem de $y(t)$.

Esta função é igual à covariância múltipla[1] das variáveis

$$y_1=y(t) \qquad y_2=y(t+\tau_1) \qquad y_3=y(t+\tau_2) \qquad y_4=y(t+\tau_3) \tag{1.81}$$

8 O bispectro calculado a partir da função de correlação de 3ª ordem do sinal y(t), de média diferente de zero, contém funções deltas. É nesse sentido um bispectro impróprio.

9 Notar que, para uma mesma relação B_g/B_h se deve ter $0<\theta_2<\theta_3<1$

Por definição esta grandeza obtém-se por recorrência, por subtracção sucessiva de todas as covariâncias múltiplas de ordem inferior, a partir do momento de 4ª ordem.

$$K_4(y_1,y_2,y_3,y_4)=E\{y_1y_2y_3y_4\}-\{K_1(y_1)K_3(y_2y_3y_4)\}_4-$$
$$-\{K_2(y_1,y_2)K_2(y_3,y_4)\}_3-\{K_1(y_1)K_1(y_2)K_2(y_3y_4)\}_6- \quad (1.82)$$
$$-K_1(y_1)K_1(y_2)K_1(y_3)K_1(y_4)$$

com

$$K_1(y)=E\{y\} \quad e \quad K_2(y_1,y_2)=R(y_1,y_2) \quad (1.83)$$

e em que como sempre as chavetas indexadas indicam todas as permutações que conduzem a resultados distintos.

Usando os resultados da 2ª ordem e da 3ª ordem obtém-se

$$K_4(y_1,y_2,y_3,y_4)=E\{y_1y_2y_3y_4\}-\{E\{y_1\}E\{y_2y_3y_4\}\}_4-$$
$$-\{E\{y_1y_2\}E\{y_3y_4\}\}_3+2\{E\{y_1\}E\{y_2\}E\{y_3y_4\}\}_6- \quad (1.84)$$
$$-6\,E\{y_1\}E\{y_2\}E\{y_3\}E\{y_4\}$$

O primeiro termo do 2º membro é o momento de 8ª ordem $E\{\,v^2(t)\;v^2(t+\tau_1)\;v^2(t+\tau_2)\;v^2(t+\tau_3)\,\}$. Para o cálculo destes momentos usamos a relação geral, válida para variáveis gaussianas de média nula[1]

$$E\{v_1v_2v_3v_4v_5v_6v_7v_8\}=\{E\{v_1v_2\}E\{v_3v_4\}E\{v_5v_6\}E\{v_7v_8\}\}_{105} \quad (1.85)$$

constituído pelas $3\times5\times7=105$ permutações possíveis dos índices 1 a 8 sem repetir parcelas.

Os restantes termos fazem intervir momentos de $v(t)$ de 2ª, 4ª e 6ª ordens, já estudados. Substituindo as expressões de todos estes momentos em (1.84) e reduzindo os termos semelhantes, obtém-se, após simplificação

$$K_4^y(\tau_1,\tau_2,\tau_3)=16\,[R_v(\tau_1)R_v(\tau_2)R_v(\tau_3-\tau_1)R_v(\tau_3-\tau_2)+$$
$$+R_v(\tau_1)R_v(\tau_3)R_v(\tau_2-\tau_1)R_v(\tau_3-\tau_2)+ \quad (1.86)$$
$$+R_v(\tau_2)R_v(\tau_3)R_v(\tau_2-\tau_1)R_v(\tau_3-\tau_1)]$$

1.3.3.2 Trispectro (próprio) de y(t). Cálculo de k^z_4

Trata-se agora da TF tripla da grandeza anterior.

Exprimindo $R_v(\tau_2-\tau_1)$, $R_v(\tau_3-\tau_1)$, $R_v(\tau_3-\tau_2)$ no espectro $S_v(\omega)$, resulta finalmente

$$S_4^y(\omega_1,\omega_2,\omega_3)= \quad (1.87)$$
$$16\,[I_3(\omega_1,\omega_3,\omega_2)+I_3(\omega_1,\omega_2,\omega_3)+I_3(\omega_2,\omega_1,\omega_3)]$$

em que

$$I_3(\omega_1,\omega_2,\omega_3)=$$
$$=\int_{-\infty}^{\infty}S_v(\lambda)\,S_v(\lambda+\omega_1)\,S_v(\lambda+\omega_1+\omega_2). \quad (1.88)$$
$$.S_v(\lambda+\omega_1+\omega_2+\omega_3)\,\frac{d\lambda}{2n}$$

e que é uma extensão natural do integral de (1.76).

Notar a relação de simetria

$$I_3(\omega_1,\omega_2,\omega_3)=I_3(\omega_3,\omega_2,\omega_1) \quad (1.89)$$

Procedendo agora como para a 3ª ordem, vem

$$S_4^z(\omega_1,\omega_2,\omega_3)= \quad (1.90)$$
$$=S_4^y(\omega_1,\omega_2,\omega_3)\,T_g(\omega_1,\omega_2,\omega_3)$$

com

$$T_g(\omega_1,\omega_2,\omega_3)= \quad (1.91)$$
$$=G(\omega_1)\,G(\omega_2)\,G(\omega_3)\,G(-\omega_1-\omega_2-\omega_3)$$

função de transferência de 4ª ordem do integrador.

E finalmente

$$k_4^z=K_4^z(0,0,0)= \quad (1.92)$$
$$=\frac{1}{(2n)^3}\int\int\int_{-\infty}^{\infty}S_4^y(\omega_1,\omega_2,\omega_3)\,T_g(\omega_1,\omega_2,\omega_3)\,d\omega_1d\omega_2d\omega_3$$

que se deve comparar com (1.70).

Para o cálculo exacto desta grandeza põe-se as mesmas questões que pusemos nas ordens anteriores. Resta-nos assim igualmente o recurso ao cálculo aproximado, duma forma semelhante ao que já foi feito, e que - vê-se intuitivamente - vai conduzir a um erro por excesso, superior aos das ordens inferiores. Tem-se assim

$$k_4^z=(1-\theta_4)\,S_4^y(0,0,0)\int\int\int_{-\infty}^{\infty}\frac{T_g(\omega_1,\omega_2,\omega_3)\,d\omega_1\,d\omega_2\,d\omega_3}{8n^3} \quad (1.93)$$

Como

$$\int_{-\infty}^{\infty}S_v^4(\omega)\,df\approx 2\,S_x^4\,(2nF)\int_0^{\infty}|H(\omega)|^8\,df \quad (1.94)$$

e por outro lado se tem

$$\frac{1}{(2n)^3}\int\int\int_{-\infty}^{\infty}T_g(\omega_1,\omega_2,\omega_3)\,d\omega_1\,d\omega_2\,d\omega_3= \quad (1.95)$$
$$=\int_{-\infty}^{\infty}g^4(t)\,dt$$

resulta finalmente

$$k_4^z=(1-\theta_4)\,96\,S_x^4(2nF)\int_0^{\infty}|H(\omega)|^8\,df\int_0^{\infty}g^4(t)\,dt \quad (1.96)$$

para um integrador causal.

Chegámos assim a uma expressão homóloga de (1.80), sendo de esperar que se tenha $\theta_4>\theta_3$.

Note-se que θ_2, θ_3, θ_4 podem fazer-se arbitrariamente pequenas, à custa da pequenez do valor B_g/B_h de que dependem, ou seja, da pequenez de σ^2 (ou de ϵ^2, se desprezarmos a descentragem), ficando as expressões de k^z_2, k^z_3 e k^z_4, com $\theta_i=0$, como expressões assintóticas.

1.3.4. Resumo dos cumulantes estudados. Generalização.

$$k_2^z = 4\,(1-\theta_2)\,S_x^2(2\pi F)\int_0^\infty |H(\omega)|^4\,df\int_0^\infty g^2(t)\,dt \qquad (1.55)$$

$$k_3^z = 16\,(1-\theta_3)\,S_x^3(2\pi F)\int_0^\infty |H(\omega)|^6\,df\int_0^\infty g^3(t)\,dt \qquad (1.80)$$

$$k_4^z = 96\,(1-\theta_4)\,S_x^4(2\pi F)\int_0^\infty |H(\omega)|^8\,df\int_0^\infty g^4(t)\,dt \qquad (1.96)$$

com

$$1>\theta_4>\theta_3>\theta_2>0 \qquad e \qquad \lim_{(B_g/B_h)\to 0}\theta_i = 0$$

As expressões anteriores são generalizáveis, embora com erro crescente com n, podendo obter-se [3]

$$k_n^z = 2^n(n-1)!S_x^n(2\pi F)\int_0^\infty |H(\omega)|^{2n}\,df\int_0^\infty g^n(t)\,dt\,(1-\theta_n) \qquad (1.97)$$

Notar que também aqui

$$\lim_{\sigma^2\to 0}\theta_n = 0$$

e que se tem formalmente $k^z{}_1 = E\{z(t)\}$, representando θ_1 a descentragem normalizada (neste caso podendo ser $\theta_1 < 0$). Fazendo

$$P_n = \int_0^\infty |H(\omega)|^{2n}\,df \qquad (1.98)$$

$$Q_n = \int_0^\infty g^n(t)\,dt \qquad (1.99)$$

(1.97) escreve-se

$$k_n^z = 2^n(n-1)!S_x^n(2\pi F)P_nQ_n(1-\theta_n) \qquad (1.100)$$

ou, sob forma normalizada, e desprezando o erro de descentragem θ_1.

$$c_n^z = \frac{k_n^z}{(k_1^z)^n} = (n-1)!\,\frac{P_nQ_n}{P_1^nQ_1^n}(1-\theta_n) \qquad (1.101)$$

A expressão anterior pode tomar outro aspecto, se introduzirmos os conceitos de largura de banda e de tempo de integração de ordem n, respectivamente B_n e T_n.

Assim, se definirmos estas grandezas , para $n \geq 2$, através das relações

$$B_n^{n-1} = \frac{P_1^n}{P_n} \qquad (10) \qquad (1.102)$$

$$T_n^{n-1} = \frac{Q_1^n}{Q_n} \qquad (1.103)$$

resulta

$$c_n^z = (1-\theta_n)\frac{(n-1)!}{(B_nT_n)^{n-1}} \qquad (1.104)$$

que se deve comparar com a expressão homóloga de 2ª ordem (1.61).

1.4 Comparação com a distribuição χ^2

1.4.1.

Conforme dissemos no início, vamos começar por seguir a via já referida em 1.3.1., de comparar os cumulantes calculados aproximadamente ($n=2$, 3, 4) com os cumulantes da distribuição χ^2 com a mesma média e a mesma variância, ou seja, com a mesma variância normalizada.

Para $z = A\chi^2_\nu$ tem-se de um modo geral [4]

$$k_n^{\chi^2} = 2^{n-1}A^n\nu(n-1)! \qquad (1.105)$$

donde, sob forma normalizada

$$c_n^{\chi^2} = \frac{2^{n-1}}{\nu^{n-1}}(n-1)! \qquad (1.106)$$

Em particular

$$\sigma^2 = c_2^{\chi^2} = \frac{2}{\nu} \qquad (1.107)$$

pelo que se pode escrever, explicitando esta grandeza,

$$c_n^{\chi^2} = (n-1)!(\sigma^2)^{n-1} \qquad (1.108)$$

Comparando agora (1.104) e (1.108), e tendo em atenção que a igualdade de σ^2 nas duas distribuições implica

$$\sigma^2 = \frac{2}{\nu} = (1-\theta_2)\frac{1}{B_2T_2} \qquad (1.109)$$

resulta

$$\frac{c_n^z}{c_n^{\chi^2}} = \frac{k_n^z}{k_n^{\chi^2}} = \frac{1-\theta_n}{(1-\theta_2)^{n-1}}\left(\frac{B_2T_2}{B_nT_n}\right)^{n-1} \qquad (1.110)$$

ou

$$\frac{k_n^z}{k_n^{\chi^2}} = f_n(\theta_2)r_n \qquad (1.111)$$

em que $f_n(\theta_2)$, dado por

$$f_n(\theta_2) = \frac{1-\theta_n}{(1-\theta_2)^{n-1}} \qquad (1.112)$$

é o factor de correcção em relação à expressão assintótica de $k^z{}_n/k^{\chi^2}{}_n$ (próximo da unidade para $n=3$ e $n=4$ e para $\sigma^2 \ll 1$) e r_n é um coeficiente que se pode decompor em dois factores p_n e q_n, devidos respectivamente ao filtro e

10 É imediato que $B_2 = B_x$ e $T_2 = T_x$

ao integrador

$$p_n = \left(\frac{B_2}{B_n}\right)^{n-1} \tag{1.113}$$

$$q_n = \left(\frac{T_2}{T_n}\right)^{n-1} \tag{1.114}$$

Como se vê, este factor r_n é o único responsável, na situação assintótica $f_n(\theta_2)=1$, pelo maior ou menor afastamento da distribuição de $z(t)$ em relação ao χ^2.

Quanto ao número de graus de liberdade ν da distribuição χ^2 com a qual estamos a comparar a distribuição de $z(t)$ tem-se, de (1.109)

$$\nu = \frac{2}{\sigma^2} = \frac{2B_2T_2}{1-\theta_2} \tag{1.115}$$

Consideremos agora o caso particular do conjunto *filtro rectangular (na frequência) + integrador rectangular (no tempo)* : tem-se $B_n=B$, $T_n=T$, pelo que $k^z{}_n/k^{\chi^2}{}_n=f_n(\theta_2)$, isto é, a distribuição de $z(t)$ é assintoticamente $\chi^2{}_\nu$ com $\nu=2BT$ graus de liberdade. Repare-se porém que, à medida que σ^2 aumenta (e com ela θ_2), a distribuição se vai afastando do χ^2 graças ao factor $f_n(\theta_2)$.

Este factor é difícil de determinar no caso geral, para qualquer filtro e para qualquer integrador. Tanto o factor $1\text{-}\theta_n$ como o factor $(1\text{-}\theta_2)^{n-1}$ diminuem quando n aumenta, para um mesmo B_g/B_h : o primeiro porque o erro de aproximação usada é cada vez mais grosseiro, o segundo porque $1\text{-}\theta_2<1$. Resulta deste modo uma certa compensação entre as duas diminuições.

Com a finalidade de determinar a ordem de grandeza deste factor $f_n(\theta_2)$ foi estudado exactamente um exemplo com filtro rectangular e integrador não causal com resposta de frequência exponencial, obtendo-se para $f_n(\theta_2)$ valores como os que a seguir se exemplificam no quadro 1.2.

σ^2%	BT	$1\text{-}\theta_2$	f_3	f_4	f_6	f_8	f_{10}	f_{15}	f_{20}
10	10	.950	.997	.991	.969	.931	.872	.630	.306
5	20	.975	.999	.998	.993	.985	.973	.926	.849
2.5	40	.988	.9998	.9995	.998	.996	.994	.984	.968

quadro 1.2

Para filtros reais $f_n(\theta_2)$ diminui em comparação com o caso rectangular. No trabalho já referido, dada a dificuldade de um cálculo exacto foram feitas certas conjecturas sobre a natureza do factor $f_n(\theta_2)$, obtendo-se nesta hipótese uma redução moderada daquele factor, para um filtro de 1/3 de oitava (analisador Brüel & Kjaer 2113) e para um filtro de 300 Hz, menos rectangular que o anterior (Brüel & Kjaer 2010).

Verifica-se que para σ^2 suficientemente pequeno ($\sigma^2<0.02$) se podem obter erros pequenos até ordens elevadas. No caso presente em que apenas comparamos cumulantes de 3ª e 4ª ordens, o erro em causa parece ser da ordem de 2% para $\sigma^2=0.025$, ($\sigma=0.15$) sendo portanto perfeitamente aceitável o uso da expressão assintótica.

Foram feitas determinações de B_n e p_n para vários filtros, de bandas nominais entre 3 e 300 Hz e ainda de 1/3 de oitava centrada em 1000 Hz, dos analisadores Brüel & Kjaer já referidos. Para n=3 e n=4 obtiveram-se os resultados do quadro 1.3

	3 Hz	300 Hz	⅓ oitava
B_2	4.08	399.7	270.2
B_3	3.89	377.7	258.7
B_4	3.77	365.7	252.8
p_3	1.10	1.12	1.09
p_4	1.27	1.31	1.22

quadro 1.3

Por outro lado, para o integrador RC usado naqueles analisadores tem-se

$$T_n = n^{\frac{1}{n-1}} RC \tag{1.116}$$

donde

$$q_n = \frac{2^{n-1}}{n} \tag{1.117}$$

resultando

$$q_3 = \frac{4}{3} \qquad q_4 = 2$$

O valor global r_n no caso dos filtros exemplificados é

	3 Hz	300 Hz	⅓ oitava
r_3	1.47	1.49	1.45
r_4	2.53	2.61	2.44

quadro 1.4

Vemos que a influência do integrador RC é muito mais importante que a dos filtros reais no que respeita ao afastamento em relação ao χ^2. Este facto acentua-se drasticamente com a ordem n.

Por exemplo para o filtro de 300 Hz, obtém-se

p_{10} = 4.30	p_{15} = 13.03	p_{20} = 41.10
q_{10} = 51.2	q_{15} = 1092	q_{20} = 26214
r_{10} = 220	r_{15} = 14231	r_{20} = 1077530

quadro 1.5

Os cumulantes de 3ª e 4ª ordens permitem calcular dois parâmetros relevantes : o coeficiente de assimetria e a *kurtosis*.

Para esse efeito definem-se os parâmetros β_1 e β_2.

$$\beta_1 = \frac{(k_3)^2}{(k_2)^3} \tag{1.118}$$

$$\beta_2 = \frac{k_4}{(k_2)^2} \tag{1.119}$$

O coeficiente de assimetria - "skewness" - é definido como o quociente entre a diferença *média menos moda* e o desvio padrão, e mede a assimetria relativa da

distribuição. Verifica-se que para uma larga família de distribuições, esta grandeza é dada pela expressão

$$Sk = \frac{\sqrt{\beta_1}\ (\beta_2+3)}{2(5\beta_2-6\beta_1-9)} \quad [5] \tag{1.120}$$

Dada a relativa complexidade da expressão, é mais usual utilizar simplesmente a expressão

$$Sk_0 = \sqrt{\beta_1} \tag{1.121}$$

que também dá uma boa indicação da assimetria.

Quanto à kurtosis pode ser definida pelo próprio parâmetro β_2 e mede o maior ou menor achatamento do pico da função densidade de probabilidade em relação à distribuição normal : mais achatada se $\beta_2<0$, mais aguçada se $\beta_2>0$.

Calculemos então β_1 eβ_2 no caso χ^2.

Ora de (1.105) tira-se

$$\beta_1 = \frac{8}{v} = 4\sigma^2$$

pelo que

$$Sk = \sqrt{\beta_1} = 2\sigma \tag{1.122}$$

$$\beta_2 = \frac{12}{v} = 6\sigma^2 \tag{1.123}$$

Vejamos agora as expressões de $\sqrt{\beta_1}$ e $\beta_2$para a saída $z(t)$ do analisador. Recorrendo a (1.104), dado que as formas adimensionais de β_1 e β_2 permitem usar cumulantes normalizados, e utilizando (1.112), vem

$$\sqrt{\beta_1} = 2f_3(\theta_2)r_3\sigma \tag{1.124}$$

$$\beta_2 = 6f_4(\theta_2)r_4\sigma^2 \tag{1.125}$$

Concluímos assim que

$$\frac{(Sk)^z}{(Sk)^{\chi^2}} = f_3(\theta_2)r_3 \tag{1.126}$$

$$\frac{(\beta_2)^z}{(\beta_2)^{\chi^2}} = f_4(\theta_2)r_4 \tag{1.127}$$

Para $\sigma^2<0.1$, $f_3(\theta_2)$ e $f_4(\theta_2)$ são muito próximos da unidade : dentro das conjecturas feitas são superiores a 0.96 e 0.93 respectivamente, para os filtros habituais. Nestas condições os valores de (1.126) e (1.127) são apenas ligeiramente inferiores aos do quadro 1.4, o que significa que o coeficiente de assimetria e a kurtosis são cerca de 1.4 vezes e cerca de 2.3 a 2.4 vezes respectivamente os correspondentes à distribuição χ^2.

Por outras palavras, tanto a assimetria da função densidade de probabilidade de $z(t)$, como o seu aguçamento em torno da moda são mais acentuados do que na distribuição χ^2.

Concluímos assim, quer pelos parâmetros anteriores derivados dos cumulantes de 3ª e 4ª ordens, quer principalmente pelos cumulantes de ordem superior (ver Q 1.5), que a distribuição parece afastar-se da distribuição χ^2, mesmo se tivermos em conta as correcções que se devem introduzir através do factor $f_n(\theta_2)$ devido aos erros de aproximação cometidos no cálculo de k^z_n.

1.5 Comparação com a distribuição Lognormal

A função de distribuição lognormal tem um andamento semelhante ao do χ^2, apresentando no entanto momentos e cumulantes que crescem muito mais depressa com a ordem do que nesta distribuição.

Dados os valores elevados já referidos encontrados para k_n^z nas ordens superiores, é natural comparar as 2 distribuições (z e lognormal), pelo menos para alguns valores de n, a fim de ver se este modelo é viável.

Embora alguns estudos anteriores [3] mostrem a proximidade dos cumulantes das 2 distribuições para valores de n até ordens relativamente elevadas (n = 20), vamos limitar-nos a considerar, como fizemos com o χ^2, o 3º e o 4º cumulantes.

Assim, para a distribuição lognormal, a partir da expressão do momento de ordem n, pode obter-se

$$\begin{aligned} k_2^{LN} &= a^2\sigma^2 \\ k_3^{LN} &= a^3\sigma^4(3+\sigma^2) \\ k_4^{LN} &= a^4\sigma^6(16+15\sigma^2+6\sigma^4+\sigma^6) \end{aligned} \tag{1.128}$$

em que $a = E\{z\}$.

Daqui resulta

$$\frac{c_3^z}{c_3^{LN}} = \frac{2}{3+\sigma^2} f_3(\theta_2)r_3 \tag{1.129}$$

$$\frac{c_4^z}{c_4^{LN}} = \frac{6}{16+15\sigma^2+6\sigma^4+\sigma^6} f_4(\theta_2)r_4 \tag{1.130}$$

Os valores do quadro 1.4, não considerando o factor $f_n(\theta_2)$ passarão a ser, para $\sigma^2 = 0.1$ e $\sigma^2 = 0.05$

	$\sigma^2 = 0.1$			$\sigma^2 = 0.05$		
	3 Hz	300 Hz	⅓ oitava	3 Hz	300 Hz	⅓ oitava
r'_3	.948	.963	.938	.964	.979	.953
r'_4	.864	.892	.835	.905	.934	.874

quadro 1.6

muito mais próximos da unidade do que no caso χ^2.

Da mesma forma se obtém

$$Sk = \sqrt{\beta_1} = (3+\sigma^2)\sigma \tag{1.131}$$

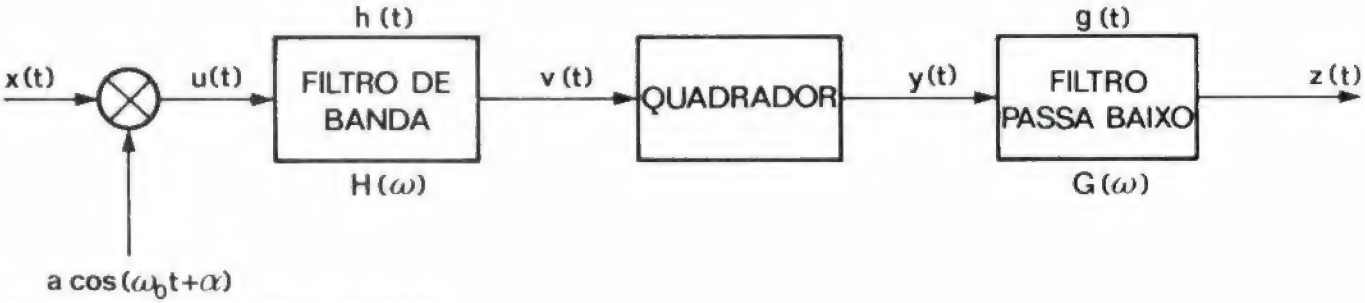


figura 2.1 Analisador espectral heterodinico

$$\beta_2=(16+15\sigma^2+6\sigma^4+\sigma^6)\sigma^2 \tag{1.132}$$

Daqui se conclui

$$\frac{(Sk)^z}{(Sk)^{LN}}=f_3(\theta_2)r'_3 \tag{1.133}$$

$$\frac{(\beta_2)^z}{(\beta_2)^{LN}}=f_4(\theta_2)r'_4 \tag{1.134}$$

Nas mesmas condições em que comparámos as distribuições de z e χ^2, ou seja, $\sigma^2<0.1$, verifica-se que tanto a assimetria como o aguçamento em torno da moda da distribuição de $z(t)$ são apenas ligeiramente inferiores aos da distribuição lognormal.

Se acrescentarmos a isto o facto de que r_n' decresce com n muito mais lentamente do que r_n crescia com n - por exemplo, e usando valores assintóticos de r_n', tem-se $r_{10}'\approx 0.8$, $r_{15}'\approx 0.6$, $r_{20}'\approx 0.5$, para filtros de 300 Hz (comparar com os valores r_{10}, r_{15}, r_{20} do Q 1.5) - mesmo tendo em conta a redução imposta por $f_n(\theta_2)$, concluímos que a distribuição procurada de $z(t)$ *é muito mais próxima de uma lognormal do que de uma* χ^2.

2. O Analisador Heterodínico

2.1 Introdução. Estacionariedade

O esquema simplificado dum analisador espectral heterodínico está representado na fig 2.1 e corresponde à introdução de um modulador de amplitude no esquema da fig 1.1.

As relações entre $v(t)$, $y(t)$ e $z(t)$ mantêm-se [(1.2), (1.3)], sendo (1.1) substituída por

$$v(t) = u(t) * h(t) \tag{2.1}$$

e acrescentada a relação

$$u(t) = ax(t)\cos(\omega_0 t + \alpha) \tag{2.2}$$

Para sinais de entrada estocásticos estacionários, o modelo adoptado para o modulador possui uma fase α aleatória com distribuição uniforme num intervalo de largura 2π, o que é de resto intuitivo. Este modelo permite proporcionar aos sinais a juzante, $u(t)$, $v(t)$, $y(t)$ e $z(t)$ um carácter igualmente estacionário. Com efeito, pode provar-se [6] que a estacionariedade lata de $z(t)$ implica a estacionariedade de 2a e 4a ordens de $x(t)$, tal como no caso não heterodínico já tratado.

2.2 Estimador espectral $\hat{S}_x(\omega)$

2.2.1 Determinação de E{z(t)}

De (2.2) deduz-se imediatamente, e para $x(t)$ estacionário em sentido lato,

$$R_u(\tau)=\frac{a^2}{2}R_x(\tau)\cos\omega\tau \tag{2.3}$$

o que implica, por simples TF

$$S_u(\omega)=\frac{a^2}{4}[S_x(\omega-\omega_0)+S_x(\omega+\omega_0)] \tag{2.4}$$

espectro este representado na fig 2.2

No analisador heterodínico $\omega_0(=2\pi F_0)$ é variável com a frequência F em que se pretende medir o espectro de $x(t)$, tendo-se

$$F_0=F_1-F \tag{2.5}$$

em que F_1 é uma frequência fixa (a frequência central do filtro fixo de banda estreita). Se F_1 for muito superior à maior frequência em que $S_x(\omega)$ toma valores apreciáveis (o mesmo se dizendo portanto de F_0) as duas parcelas de

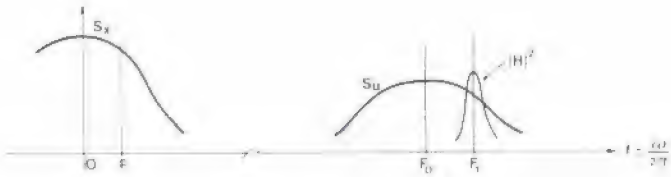


figura 2.2 Espectro de potência do sinal modulado $u(t)$

(2.4) são disjuntas[11]. Por outro lado, se $S_x(\omega)$ varia lentamente à escala da banda do filtro, ter-se-à

$$S_v(\omega) \approx \frac{a^2}{4} S_x(2\pi F)|H(\omega)|^2 \qquad (2.6)$$

em que F é a distância entre F_0 e F_1.

Para o cálculo de $E\{z(t)\}$ recorre-se de novo a (1.2) e (1.3), vindo para o integrador normalizado (1.4) uma expressão homóloga de (1.10)

$$E\{z(t)\} = R_v(0) = \frac{a^2}{2} S_x(2\pi F) B_h |H(\omega)|^2_{max} \qquad (2.7)$$

que se identificará com (1.10) se fizermos $a=2$.

Daqui resulta para estimador de $S_x(\omega)$

$$\hat{S}_x(2\pi F) = \frac{2z(t)}{a^2 B_h |H(\omega)|^2_{max}} \qquad (2.8)$$

Dada a identidade das expressões de $E\{z(t)\}$ nos dois tipos de analisador é obvio que todas as considerações feitas sobre a descentragem se aplicam igualmente nos dois casos.

2.2.2 Variância de $\hat{S}_x(\omega)$

Vimos no caso do analisador não-heterodínico que se tinha, para $x(t)$ gaussiano, e portanto para $v(t)$ gaussiano, a relação

$$C_y(\tau) = 2R_v^2(\tau) \qquad (1.28) = (2.9)$$

No caso heterodínico, quando $x(t)$ é gaussiano, $u(t)$ não o é, devido à modulação, o mesmo sucedendo no caso geral a $v(t)$, após a filtragem linear, pelo que a relação anterior, base da análise da variância de $z(t)$, *deixa de ser válida*.

Veremos no entanto que, sob certas condições para o filtro - existência de faixa contínua de rejeição total[12] - é possível que a expressão anterior se mantenha, e com ela a validade da teoria anteriormente feita.

Vamos então calcular $C_y(\tau)$ a partir da sua definição, exprimindo $y(t)$ em $x(t)$.

$$\begin{aligned} C_y(\tau) &= E\{y(t)y(t+\tau)\} - E\{y(t)\}E\{y(t+\tau)\} \\ &= E\{v^2(t)v^2(t+\tau)\} - E\{v^2(t)\}E\{v^2(t+\tau)\} \end{aligned} \qquad (2.10)$$

em que, de (2.1) e (2.2) se tem

$$v(t) = a \int_{-\infty}^{+\infty} h(\mu)\, x(t-\mu) \cos[\omega_0(t-\mu)+\alpha]\, d\mu \qquad (2.11)$$

Se fizermos

$$\begin{aligned} t_1 &= t-\mu_1 & t_3 &= t+\tau-\mu_3 = t'_1 \\ t_2 &= t-\mu_2 & t_4 &= t+\tau-\mu_4 = t'_2 \end{aligned} \qquad (2.12)$$

$$\begin{aligned} x(t_i) &= x_i \\ \omega_0 t_i + \alpha &= \beta_i \qquad i=1,2,3,4 \\ \cos\beta_i &= c_i \end{aligned} \qquad (2.13)$$

$$\begin{aligned} x(t'_i) &= x'_i \\ \omega_0 t'_i + \alpha &= \beta'_i \qquad i=1,2 \\ \cos\beta'_i &= c'_i \end{aligned} \qquad (2.14)$$

resulta, tendo em atenção a independência suposta existente entre os processos $x(t)$ e $\cos(\omega_0 t + \alpha)$,

$$\begin{aligned} C_y(\tau) = a^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \prod^4 h(\mu_i) \Big[& E\Big\{\prod^4 x_i\Big\} E\Big\{\prod^4 c_i\Big\} - \\ & - E\Big\{\prod^2 x_i\Big\} E\Big\{\prod^2 x'_i\Big\} E\Big\{\prod^2 c_i\Big\} E\Big\{\prod^2 c'_i\Big\} \Big] \prod^4 d\mu_i \end{aligned} \qquad (2.15)$$

Como já vimos [cf. (1.27)]

$$E\Big\{\prod^4 x_i\Big\} = \Big\{E\{x_1x_2\}E\{x_3x_4\}\Big\}_3 \qquad (2.16)$$

Por outro lado

$$\begin{aligned} E\Big\{\prod^4 c_i\Big\} &= C_1 + C_2 + C_3 \\ E\Big\{\prod^2 c_i\Big\} E\Big\{\prod^2 c'_i\Big\} &= C_2 + C_3 \end{aligned} \qquad (2.17)$$

com

$$\begin{aligned} 8C_1 &= \cos[\omega_0(2\tau+\mu_1+\mu_2-\mu_3-\mu_4)] \\ 8C_2 &= \cos[\omega_0(\mu_1-\mu_2+\mu_3-\mu_4)] \\ 8C_3 &= \cos[\omega_0(\mu_1-\mu_2-\mu_3+\mu_4)] \end{aligned} \qquad (2.18)$$

Nestas condições [6] pode obter-se das expressões anteriores o resultado

$$\begin{aligned} C_y(\tau) = {} & \frac{a^4}{8} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod^4 h(\mu_i) R_x(\mu_1-\mu_2) R_x(\mu_3-\mu_4) \times \\ & \times \cos[\omega_0(2\tau+\mu_1+\mu_2-\mu_3-\mu_4)] \prod^4 d\mu_i + \\ & + \frac{a^4}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod^4 h(\mu_i) R_x(\tau+\mu_1-\mu_3) R_x(\tau+\mu_2-\mu_4) \times \\ & \times \cos[\omega_0(\mu_1-\mu_2+\mu_3-\mu_4)] \prod^4 d\mu_i + \\ & + \frac{a^4}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod^4 h(\mu_i) R_x(\tau+\mu_1-\mu_3) R_x(\tau+\mu_2-\mu_4) \times \\ & \times \cos[\omega_0(\mu_1-\mu_2-\mu_3+\mu_4)] \prod^4 d\mu_i + \\ & + \frac{a^4}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \prod^4 h(\mu_i) R_x(\tau+\mu_1-\mu_3) R_x(\tau+\mu_2-\mu_4) \times \\ & \times \cos[\omega_0(2\tau+\mu_1+\mu_2-\mu_3-\mu_4)] \prod^4 d\mu_i \end{aligned} \qquad (2.19)$$

Para resolvermos estes integrais vamos exprimir as correlações $R_x(\tau)$ no espectro $S_x(\omega)$ por TF inversa, obtendo-se por fim

11 Na prática, para espectros de audio-frequência, usa-se por exemplo $F_1 = 1.2$ MHz, com banda de 10 KHz. Modula-se a seguir em $F_0 = 1.23$ MHz e filtra-se a 30 KHz, com bandas entre 300 Hz e 1000 Hz. Deste modo evitam-se sobreposições de espectros. Pode prosseguir-se este processo para bandas mais estreitas (3 a 100 Hz) modulando de novo com $F_0 = 30.75$ KHz e centrando os filtros finos em F1 = 750 Hz (exemplo de Brüel & Kjaer 2010).

12 Fisicamente irrealizável, mas aproximável na prática.

$$C_y(\tau)=\frac{a^4}{8}\left|2|I(\tau)|^2+I^2(\tau)e^{j2\omega_0\tau}+\right. \tag{2.20}$$

$$\left.+I^{*2}(\tau)e^{-j2\omega_0\tau}+2|J(\tau)|^2+|J(0)|^2\cos 2\omega_0\tau\right|$$

em que se definiram

$$I(\tau)=\int_{-\infty}^{+\infty}|H(\omega+\omega_0)|^2 S_x(\omega)\,e^{j\omega\tau}\,\frac{d\omega}{2\pi} \tag{2.21}$$

$$J(\tau)=\int_{-\infty}^{+\infty}H(\omega-\omega_0)\,H^*(\omega+\omega_0)\,S_x(\omega)\,e^{j\omega\tau}\,\frac{d\omega}{2\pi} \tag{2.22}$$

Note-se que as 3 primeiras parcelas constituem o quadrado de

$$I(\tau)e^{j\omega_0\tau}+I^*(\tau)e^{-j\omega_0\tau}$$

Se substituirmos (2.21) nesta expressão obtém-se fácilmente, tendo em conta o carácter real e par de $|H(\omega)|^2$ e de $S_x(\omega)$ e as expressões (2.4) e (2.6), o valor $(4/a^2)\,R_v(\tau)$, pelo que se tem finalmente

$$C_y(\tau)=2R_v^2+\frac{a^4}{8}\left|2|J(\tau)|^2+|J(0)|^2\cos 2\omega_0\tau\right| \tag{2.23}$$

Conclui-se assim que é a presença da segunda parcela da expressão anterior, através da grandeza $J(\tau)$ que, no caso geral, impede a verificação da relação (2.9), traduzindo assim o carácter não gaussiano do processo $v(t)$.

Notemos que a referida parcela se anulará se e só se o produto $S_x(\omega)\,H(\omega-\omega_0)\,H(\omega+\omega_0)$ se anular (anulando $J(\tau)$). Se não pusermos nenhuma restrição ao espectro $S_x(\omega)$, isto equivale à condição

$$H(\omega-\omega_0)\,H(\omega+\omega_0)=0 \tag{2.24}$$

Esta condição é satisfeita, dentro da classe dos filtros passa banda, para a situação esquemática representada na fig 2.3, em que $\omega'\geq 0$

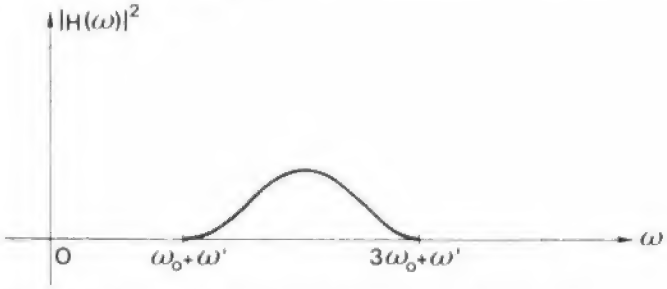


figura 2.3 Função de Transferência quadratica de um filtro satisfazendo a condição (2.24).

Na prática tem-se a situação da fig 2.4

Em conclusão : para filtros satisfazendo a condição (2.24), de acordo com a fig 2.4, verifica-se (2.9), tal como no caso não-heterodínico em que $v(t)$ é gaussiano.

2.3 A distribuição de z (t)

A presença do factor $\cos(\omega_0 t+a)$ implica no caso geral que v(t) não é gaussiano, pelo que os cumulantes de $z(t)$ não tomam a forma estudada no capitulo anterior, não

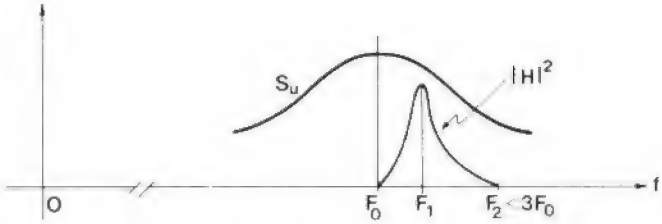


figura 2.4 Situação tipica dum analisador heterodinico com filtro de banda estreita satisfazendo a condição (2.24).

parecendo em princípio muito viável tirar quaisquer conclusões sobre a distribuição de $z(t)$.

Na situação porém que acabámos de estudar, em que é válido (2.9), o problema modifica-se. Com efeito pode provar-se [7] que a condição (2.24) não implica apenas (2.9) mas sim que $v(t)$ *é um processo exactamente gaussiano*.

Nesta conformidade, não só $E\{z(t)\}$ e $var\{z(t)\}$ apresentam os mesmos valores obtidos no cap. 1, como também são válidas todas as expressões (assintóticas) dos cumulantes aí estudados.

Concluímos assim que, nas condições (2.24), os analisadores heterodínicos apresentam necessariamente para a saída $z(t)$ - e correspondente estimador $\hat{S}_x(2\pi F)$ - a mesma distribuição que os analisadores não-heterodínicos, não havendo portanto distinção entre os 2 tipos de analisadores do ponto de vista estatístico.

REFERÊNCIAS

[1] Stratonovich (1963), *Topics in the Theory of Random Noise*, vol 1, Gordon and Breach.

[2] Helstrom (1986), Distribution of the filtered output of a quadratic rectifier computed by numerical contour integration, *Trans IEEE*, IT-32, 450-463.

[3] Rebelo Simões (1982), Distribuição do sinal de saída do analisador espectral, *Relatório CAPS*; idem, Aditamento (1983).

[4] Hastings & Peacock (1975), *Statistical Distributions*, Butterworth.

[5] Kendall & Stuart (1969), *The Advanced Theory of Statistics*, vol 1, Griffin.

[6] Rebelo Simões (1980), A aplicabilidade do estudo do analisador espectral não-heterodínico ao caso heterodínico, *Relatório CAPS*.

[7] Rebelo Simões (1985), On the linear filtering of a sinusoidal carrier amplitude-modulated by a Gaussian Process, *Relatório CAPS*.

Análise Monte-Carlo da Região do Espaço Catódico numa Descarga Luminescente de Azoto

Mário J. Pinheiro

Centro de Electrodinâmica do I.N.I.C., Portugal
Laboratoire de Physique des Décharges, Ecole Superieur d'Electricité,
Plateau du Moulon-91190 - Gif-sur-Yvette (France)
Laboratório associado ao C.N.R.S.

RESUMO

Neste artigo são analisadas as relações existentes entre algumas indicações espectroscópicas da energia electrónica na região do espaço catódico de uma descarga luminescente de azoto e o modelo de cinética electrónica num gás fracamente ionizado estudado por simulação Monte-Carlo.

ABSTRACT

This paper analyses the connections between some spectroscopic indications of the electron energy in the cathode region of a glow discharge and a model of electron kinetics in a weakly ionized nitrogen gas studied by Monte-Carlo simulation.

1 Introdução

A análise espectroscópica de certas riscas do azoto possibilita a determinação de algumas propriedades do plasma, tais como a distribuição da energia electrónica e outras, permitindo considerar o seu controlo em vista de aplicações a laser.

Trata-se então de um indicador útil para testar o grau de adequação de um modelo de cinética electrónica que é simulado por método Monte-Carlo e foi desenvolvido por J. P. Boeuf [1,2].

Baseado em indicações espectroscópicas fornecidas pelo grupo experimental do Laboratoire de Physique des Décharges (cf. figs. 1 e 2) o nosso trabalho consistiu em

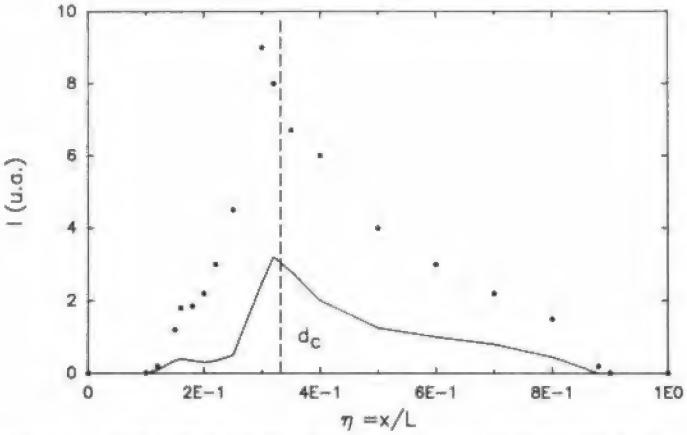


figura 1 Intensidade luminosa das riscas 3914 Å (em pontilhado) e 3577 Å (em continuo), ao longo da descarga luminescente de azoto.

determinar os factores relevantes na razão das intensidades das riscas I(3914Å) / I(3577Å) numa descarga luminescente de azoto.

As distribuições espaciais das intensidades luminosas apresentam um máximo na entrada da luminescência

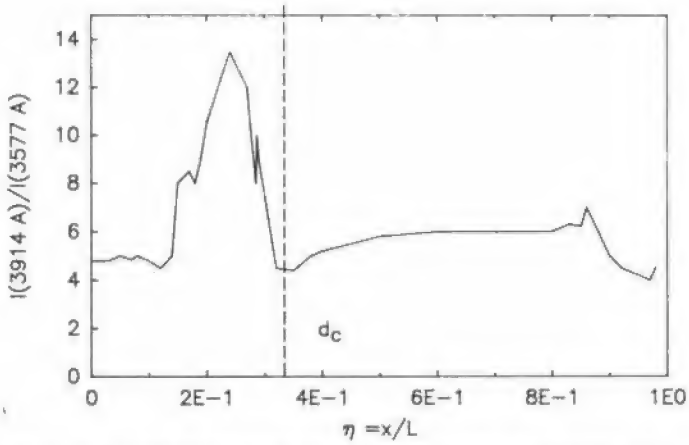


figura 2 A razão das intensidades luminosas I (3914Å)/ I (3577Å) ao longo da descarga luminescente

negativa e, como seria de esperar, a intensidade da risca 3914Å é bem mais pronunciada.

Não obstante, a razão das duas intensidades apresenta o seu valor máximo antes da entrada da luminescência negativa e ao longo desta zona a sua razão é constante, o que se revela inesperado.

2 A Simulação pelo Método de Monte-Carlo

2.1 O princípio do método

O método de Monte-Carlo é utilizado para simular as trajectórias de um grande número de electrões numa descarga em campo eléctrico dc, incluindo os electrões secundários, de modo a estabelecer um balanço estatístico do seu comportamento e a determinar os valores das grandezas macroscópicas tais como as distribuições de densidade electrónica, velocidade de deriva, coeficiente de difusão, coeficiente de ionização. Pode-se encontrar uma exposição deste método aplicado à modelização da cinética electrónica na referência [2].

Recebido para publicação em 1988.

Os dados iniciais da simulação Monte-Carlo são o campo eléctrico (fig.3), a distribuição electrónica inicial e as características do gás (que estão compreendidas nas secções eficazes de colisão electrão-molécula).

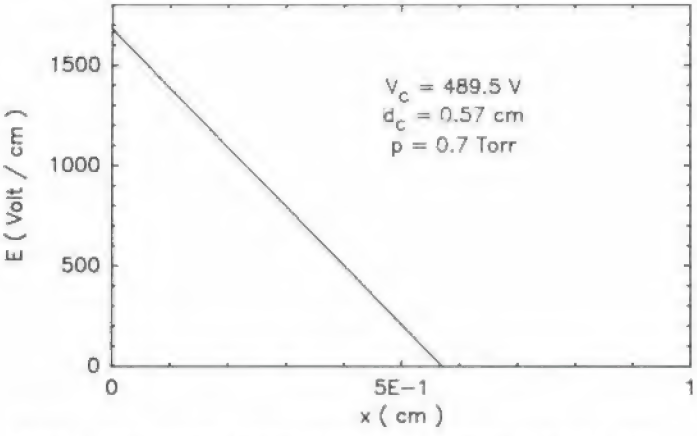


figura 3 Campo eléctrico entre o cátodo e o ânodo. V_c = 489.5 Volt, d_c = 0.57 cm, p = 0.7 Torr.

O primeiro tratamento teórico de modelização do espaço catódico foi feito por Von Engel e M. Steebeck [3], [4]. Neste modelo assume-se que a carga eléctrica perto do cátodo é predominantemente a dos iões que, devido à sua inércia, permanecem mais tempo do que os electrões nesta zona. A densidade dos iões n_i é largamente superior à densidade dos electrões n_e : $n_i \gg n_e$, resultando assim uma forte carga de espaço positiva e tal que $\rho(x) = \rho_0$ seja constante dentro da região do espaço catódico d_c.

A equação de Poisson

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho_0}{\varepsilon_0}$$

de onde resulta o potencial

$$V(x) = 2V_c \frac{x}{d_c}\left(1 - \frac{x}{2d_c}\right)$$

Naturalmente que este modelo simplifica em demasia a complexidade física do problema, na medida em que isola artificialmente o espaço catódico das outras regiões da descarga, em particular a luminescência negativa, de onde provêm parte dos iões, fotões e moléculas metastáveis, e que desempenham um papel essencial no balanço energético da descarga. Desprezamos igualmente as variações radiais do campo eléctrico axial, hipótese largamente verificada para grandes superfícies de descarga. Não obstante, medidas experimentais mostram que o campo electrico decresce práticamente linearmente em razoável acordo com este modelo teórico [5], motivo este que justifica a sua aplicação no presente problema.

As secções eficazes referentes aos processos

$$e + N_2^+ (X^2\Sigma_g^+, v=0) \rightarrow e + N_2^+ (B^2\Sigma_u^+, v=0)$$

$$e + N_2 (B^3\Pi_g, v=0) \rightarrow e + N_2 (C^3\Pi_u, v=1)$$

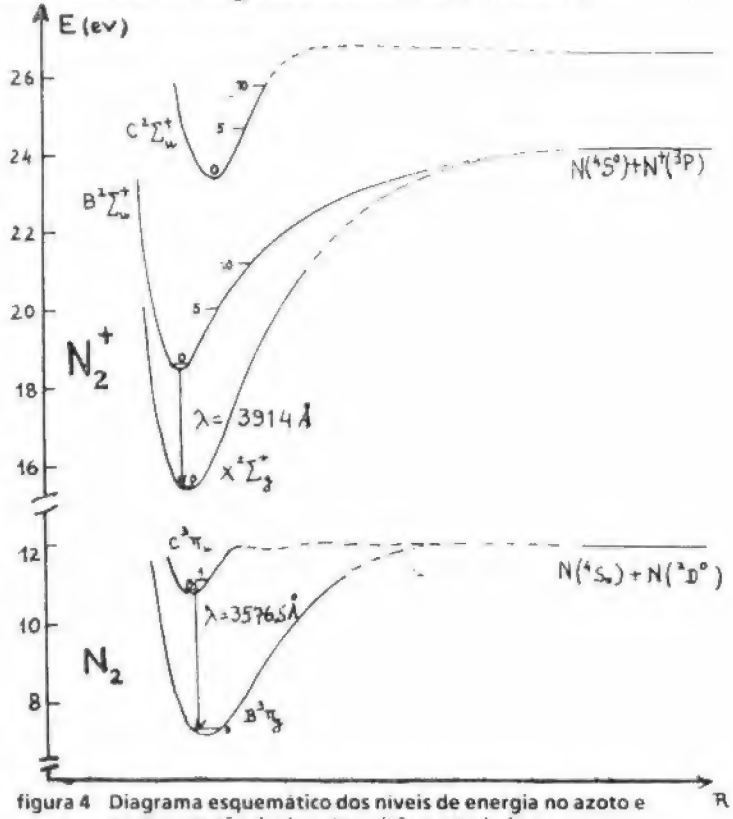


figura 4 Diagrama esquemático dos níveis de energia no azoto e representação de duas transições estudadas

foram extraídas de [6] (ver figura 9).

2.2 Resultados numéricos

Os resultados numéricos foram obtidos por meio de um programa Monte-Carlo exposto em [1,2,7].

i) A distribuição da densidade electrónica.

Se bem que a estatística seja baixa observa-se que os electrões se acumulam na zona da luminescência negativa, para lá da distância d_c do cátodo. A frente súbita que surge em d_c não tem significado físico mas é justificada pela baixa estatística. Pelo mesmo motivo, a densidade electrónica parece nula na zona catódica, mas na realidade existe um factor de multiplicação, que é o fluxo electrónico ϕ_{e0} emitido pelo cátodo.

Na zona de queda catódica, os electrões permanecem menos tempo porque são fortemente acelerados pelo campo eléctrico, (cf. fig.5).

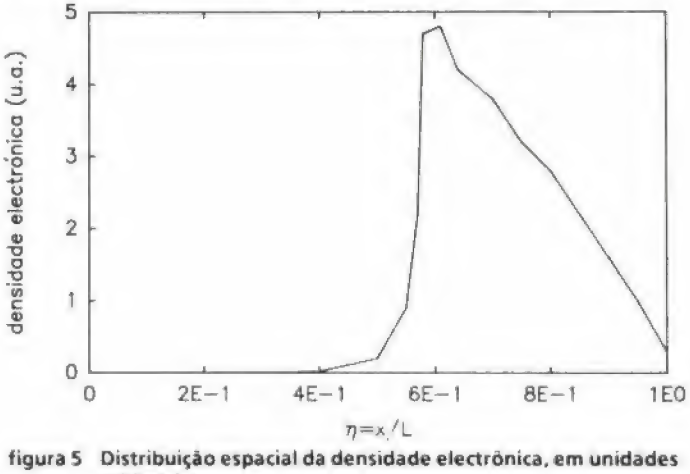


figura 5 Distribuição espacial da densidade electrónica, em unidades arbitrárias

ii) Velocidade de deriva, $\overline{V}_x$.

Como se pode verificar pela figura 6, a velocidade de

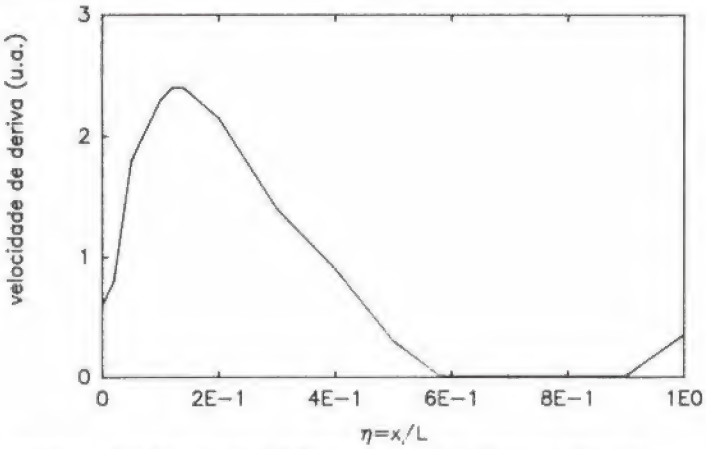


figura 6 Evolução da velocidade de deriva ao longo da descarga.

deriva aumenta ao longo de uma zona de não-equilibrio devido à diminuição do campo eléctrico, mas perto do meio da queda catódica encontra-se quase em equilíbrio, decrescendo posteriormente com o campo eléctrico.

O ligeiro aumento de $\overline{V}_x$ perto do ânodo deve-se à absorção dos electrões.

iii) Energia média, ε.

Verifica-se uma grande semelhança entre a curva de ε e de $\overline{V}_x$, (cf. fig. 7).

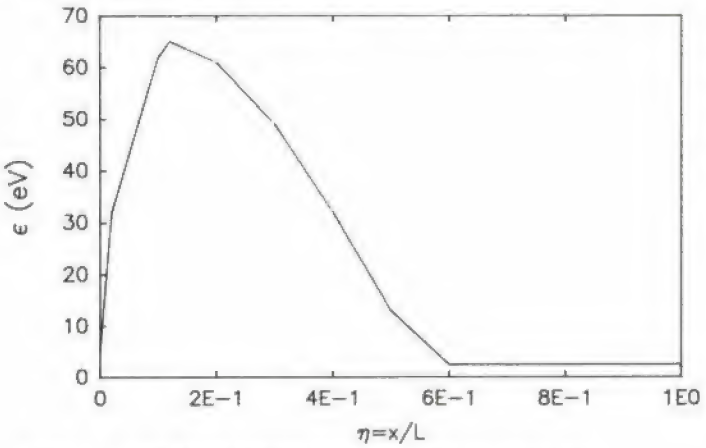


figura 7 Evolução da energia média ao longo da descarga.

iv) Primeiro coeficiente de Townsend, α.

A fig. 8 ilustra a distribuição espacial de valores de α, o primeiro coeficiente de Townsend calculado pela expressão

$$\alpha(x) = \frac{\int \sigma_i(\varepsilon)\, v\, f(x,\varepsilon)\, d\varepsilon}{\overline{V}_x}$$

e normalizando a função de distribuição da seguinte forma:

$$n_e(x) = \int f(x,v)\, dv$$

onde v designa a velocidade dos electrões, $\varepsilon = 1/2\ mv^2$ a sua energia cinética e $n_e(x)$ a densidade electrónica..

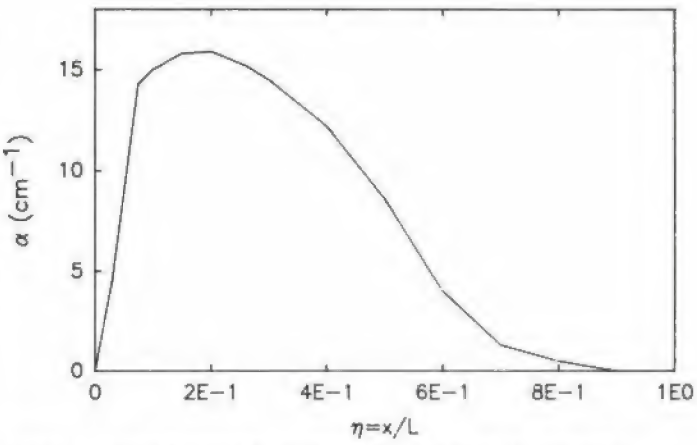


figura 8 Evolução espacial do primeiro coeficiente de Townsend.

Observa-se valores nulos enquanto os electrões não possuem energia suficiente para ionizar as moléculas, aumentando bruscamente até atingir valores nítidamente inferiores à distribuição de equilíbrio [2] e mantendo valores não nulos para lá da luminescência negativa, em oposição ao que seria de esperar se considerássemos a sua distribuição em equilíbrio com o campo local.

2.3 Factores determinantes na razão da intensidade das riscas.

Tendo sido experimentalmente observada uma relação constante das intensidades luminosas ao longo da luminescência negativa, pretendia-se verificar por cálculo numérico efectuado por resolução Monte-Carlo da equação de Boltzmann, o grau de fiabilidade que oferecia esta aproximação como modelo teórico.

A figura 9 apresenta as curvas das secções eficazes das transições analisadas.

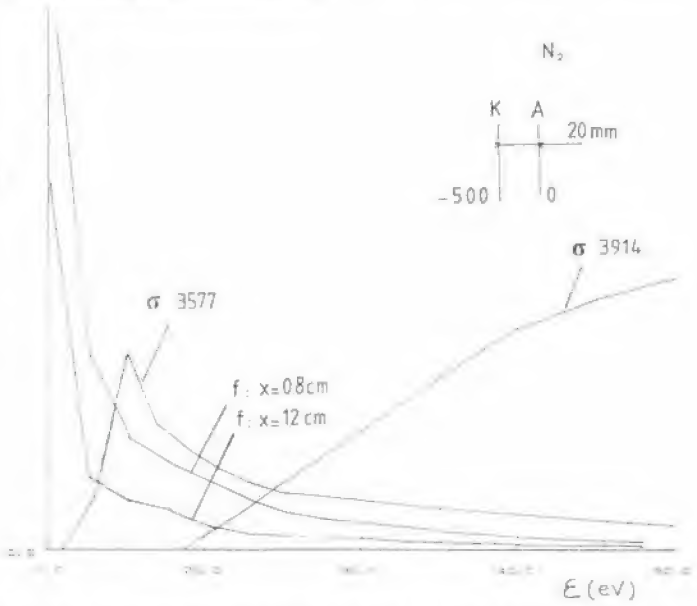


figura 9 Secções eficazes das riscas 3577 Å e 3914Å e função de distribuição electrônica em dois pontos da descarga luminescente

A função de distribuição electrónica em energia, no início x = 0.8cm e no final x = 1.2 cm da luminescência negativa (cf. fig.9) mostram a existência de um número considerável de electrões de energia suficiente para

ionizar e excitar as moléculas de N_2. Esse número decresce à medida que se aproximam do ânodo.

A intensidade luminosa das riscas é proporcional à frequência de excitação das mesmas. Estas estão traçadas na figura 10 a um factor $1/n_e$ aproximadamente:

$$n_e \langle v \rangle = N \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(v)\, v\, f(v)\, dv$$

onde N é a densidade dos neutros, cálculo este efectuado para cada posição x da célula do espaço das fases.

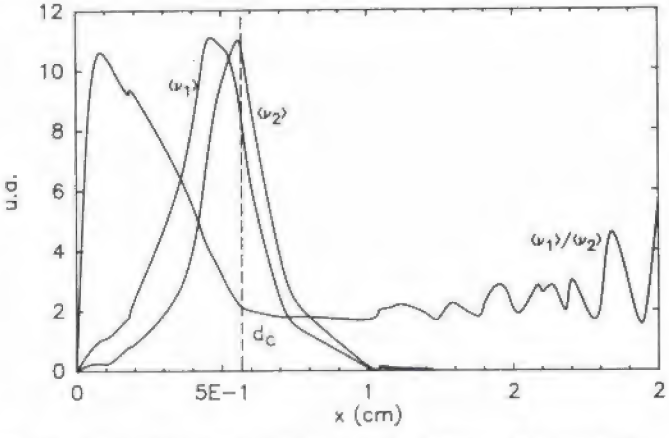


figura 10 Frequências de excitação e a razão I(3914 Å) /I (3577 Å) no caso de uma distribuição uniforme (δ = 0.0).

A razão I (3914Å) /I (3577Å) resulta efectivamente constante ao longo da luminescência negativa. Foi utilizado neste cálculo uma secção eficaz diferencial simples de ionização isotrópica, tal como foi proposta por G.D.Alkhazov [8], e que permite avaliar a influência de diversos esquemas de balanço energético, tais como: um electrão incidente de energia cinética ε_c, colide com uma molécula e arranca um electrão de energia υ_I. A energia final pós-colisão disponível é $\varepsilon_c - \upsilon_I = -V_I$. Designemos por δ a percentagem de energia distribuída a um dos electrões. Pode-se ver representadas na fig.11, três

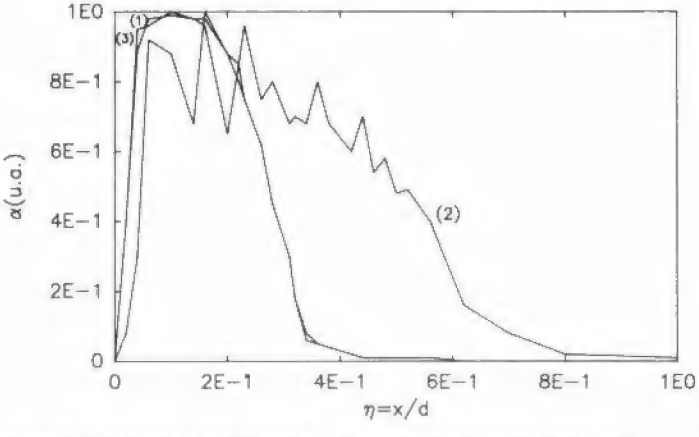


figura 11 Primeiro coeficiente de Townsend calculado utilizando secções eficazes diferenciais simples de ionização nos seguintes casos: (1) distribuição não -uniforme; (2) e (3) distribuição uniforme.

distribuições do primeiro coeficiente de Townsend α (x) em função da distância ao cátodo. Procurou-se determinar em que medida uma modificação de δ influiria sobre α (x) e, por consequência, sobre o factor de multiplicação electrónico $M(x) = \exp[\int_0^d \alpha(x).dx]$. A curva (1) corresponde a δ = 0.2 (isto é, um dos electrões transporta 20% de energia disponível pós-colisão) e a curva (3) foi traçada para δ = 0.0 (i.e., probabilidade de distribuição de energia uniformemente repartida por tiragem de um número aleatório R equidistribuido sobre o intervalo [0,1]). Note-se a igualdade de ambas as curvas (resultando os picos de flutuações estatísticas) e onde se supôs que o trabalho mínimo de extracção de um electrão no cátodo é em média de W_0 = 10 eV.

A curva (2) foi calculada com W_0 = 2 eV e δ = 0.0 e apresenta uma distribuição que se mantém para além da entrada da luminescência negativa. O primeiro coeficiente de Townsend α (x) apresenta uma distribuição diferente daquela que se obteria para o coeficiente de ionização $\alpha_{eq}(x)$ em campo uniforme que é dada por uma relação clássica do tipo

$$\alpha_{eq}(x) = A\, p \exp\left| -\frac{B}{(E/p)^r} \right|$$

onde r é da ordem de 1/2, A e B são constantes dependendo da natureza do gás, E/p uma variável reduzida do campo eléctrico aplicado sobre a pressão do gás. Mas α possui valores não nulos para lá de d_c devido à existência de um número superior de electrões de elevada energia em relação ao esperado para uma distribuição de equilíbrio, facto que é bem patente sobre a figura 8.

O parametro δ não modifica significativamente a razão das duas intensidades (cf. fig.12). Pode-se

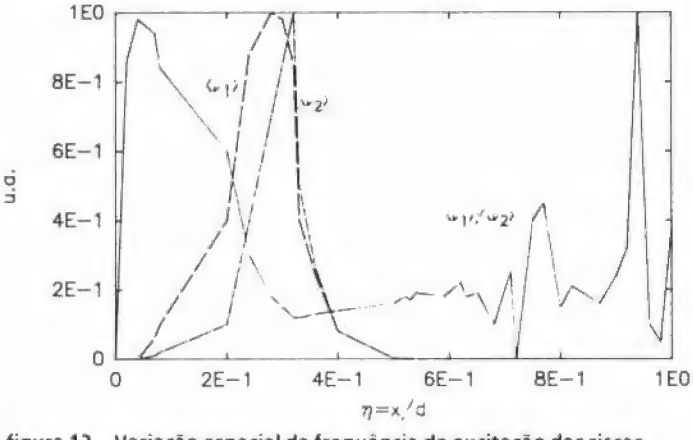


figura 12 Variação espacial da frequência de excitação das riscas 3914 Å (curva ⟨ν_1⟩) e 3577 Å (curva ⟨ν_2⟩) e a razão ⟨ν_1⟩/⟨ν_2⟩ no caso de uma secção eficaz diferencial de ionização não-uniforme.

comparar no gráfico da fig.13 as frequências de excitação da banda $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ ($v''=0 \rightarrow v'=0$) para W_0 = 10 eV e W_0 = 2 eV, verificando-se uma constrição da curva (2) e um acréscimo do máximo em relação à curva (1), o que se deve ao aumento de probabilidade de excitação desta banda devido à presença de electrões mais energéticos. O gráfico da fig. 14 ilustra as alterações sofridas na razão I(3914Å)/I(3517Å) considerando dois W_0 diferentes para o cátodo.

Da comparação da curva teórica e experimental na figura 15 ressalta um bom acordo, tendo em consideração as limitações de ordem experimental relacionadas com o poder de resolução da rede, a selecção de determinada banda espectral e sensibilidade dos aparelhos.

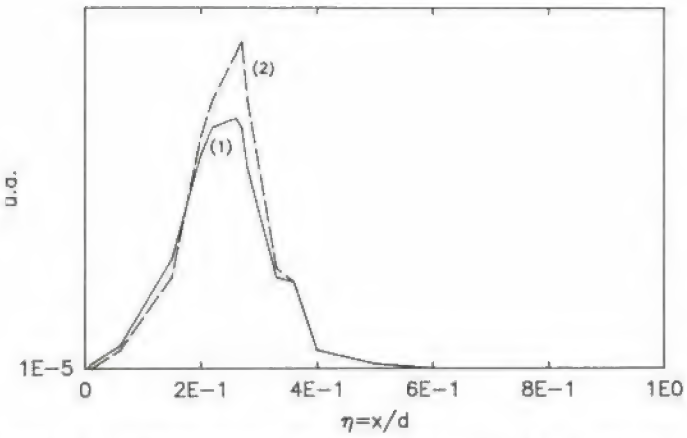


figura 13 **Frequências de excitação directa $X^2\Sigma_g^+ \rightarrow B^2\Sigma_u^+$ para duas energias de extracção no cátodo diferentes: (1) $W_0 = 2$ eV ; (2) $W_0 = 10$ eV .**

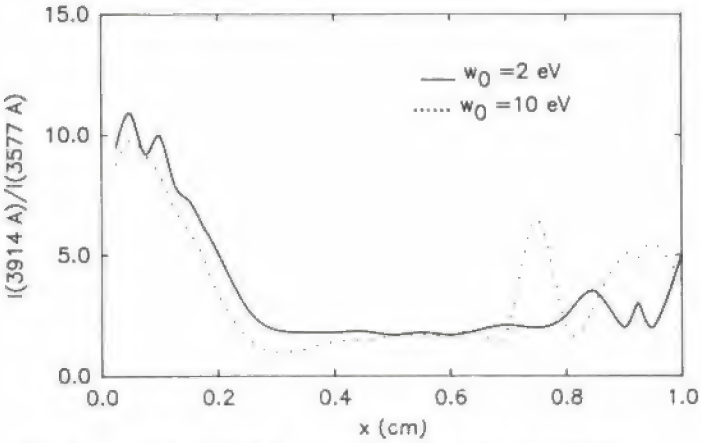


figura 14 **Curva de I (3914 Å) / I (3577 Å) ao longo da descarga e para: (1) $W_0 = 2$ eV; (2) $W_0 = 10$ eV .**

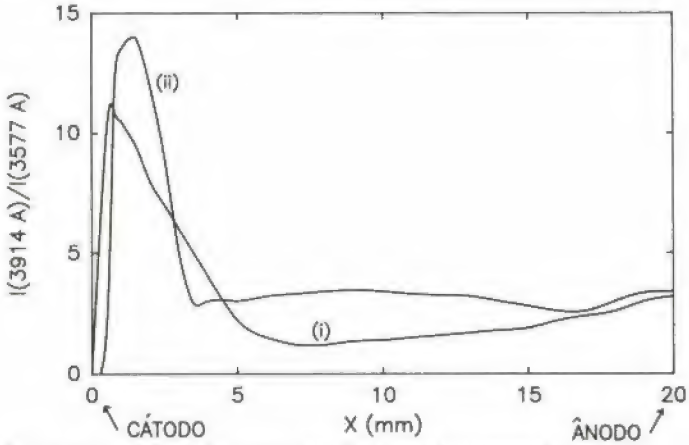


figura 15 **Distribuições espaciais de I (3914 Å) / I (3577 Å).**
(i) Teórica.
(ii) Experimental.
Azoto / 0.7 Torr / V_c = -500 V / V_a = 0 V / d_{ca} = 20 mm/

Agradecimentos

Para finalizar, gostaria de agradecer o acolhimento e apoio prestados pelo Dr. Jean-Pierre Boeuf durante a minha curta estadia no Laboratório de Physique des Décharges.

Referências

[1] Boeuf,J. P., Marode,E.,(1984). *J. Phys.* D. : Appl.Phys., **17**, 1133

[2] Boeuf,J. P.,(1985). Thèse d'Etat, Nº 3043, Orsay

[3] Von Engel, A.,Steebeck, M., Elektrische Gasentladungen (I, 1932), (II, 1934) Springer, Berlin

[4] Von Engel, A., (1955). *Ionized Gases*; Clarendon Press, Oxford.

[5] Gordon, F., (1956). Handbuch der Physik, xxii, 53

[6] P.Laborie, J., Rocard, M., Rees, J.A., (1971). *Electronic Cross-sections. Macroscopic Coefficients*, Dunod, Paris

[7] Segur, P., Yousfi,M., Boeuf, J. -P , Marode,E., Davies A. J., e Evans, C. J.,(1983). *Electrical Breakdown and Discharges in Gases*, NATO ASI series, Editado por E. E. Kunhardt e H. Luessen, **89a** , 331

[8] Alkhazov, G. D., (1970). *Soviet Physics*-Technical Physics, **15**, Nº1

Associação dos Estudantes
do
Instituto Superior Técnico

80 anos de existência
80 anos de vivência académica

São nossos objectivos:

Melhoria das Condições de Ensino

Melhor Apoio Social

Melhor Formação Humana

Incentivar a Actividade Cultural

Incentivar a Actividade Desportiva

Incrementar a Ligação Universidade-Indústria

Proporcionar Melhores Serviços aos Estudantes

Mechanistic Aspects of Fireside Corrosion in Boilers

C. A. C. Sequeira

Laboratório de Electroquimica, Instituto Superior Técnico

RESUMO

Neste artigo faz-se uma breve análise dos mecanismos da corrosão sulfática nas caldeiras.

Apresenta-se uma análise termodinâmica da corrosão metálica em sais fundidos, em termos dos diagramas potencial-pSO_3. Descrevem-se medições electrocinéticas do comportamento de aços de construção, para caldeiras, em meio sulfático. As características metalográficas da corrosão em sais fundidos são também analisadas, incluindo a carburização do substracto, os fenómenos de oxidação/sulferatação interna e a morfologia dos filmes de oxidação.

Os efeitos benéficos de aditivos básicos para o controlo da corrosão são referidos e o desenvolvimento de um sensor electroquímico para monitorizar a corrosividade dos materiais em serviço é considerado.

Aponta-se a necessidade de mais R&D para a minização desta forma de corrosão.

ABSTRACT

Fuel ash corrosion is a well known problem in the Power Plant Industry, and is caused by molten alkali metal sulphate deposited on superheated steam tubes. Its consideration from a chemical and an electrochemical point of view is presented.

A thermodynamic analysis of metal corrosion in molten sulphates is given in terms of potential-pSO_3 diagrams. Electrokinetic measurements on the behaviour of constructional boiler steels in sulphate media are reported. Also discussed are some of the metalographic feactures of molten salt corrosion, including substrate carburization, internal oxidation/ sulphidation and corrosion scale morphology.

The beneficial effects of basic additives in retarding this form of corrosion is outlined and the development of an electrochemical probe to monitor the field deposits corrosiveness is considered.

It is concluded that a number of outstanding questions need to be resolved for alternative operational options to be considered to control this fireside corrosion, hopefully at an economic benefit.

Introduction

High-temperature fireside corrosion in coal and oil-fired steam generating plants and generally in heat-recovery units is a well-known problem caused by molten inorganic sulphates deposited on superheated steam tubes. In modern pulverised fuel fired boilers, it is generally prevalent on final steam tubes (Fig. 1) which have fireside surface metal temperatures of 600-700°C, carrying steam at nominally 568°C/170 bar (superheaters) and 568°C/40 bar (reheaters).

The molten sulphate deposits are complex mistures of sodium, potassium and magnesium sulphates [4], containing free sulphur trioxide which attacks the scale by dissolving the protective oxid as iron (and chromium) sulphates; for example:

$$Fe_2O_3 + 3SO_3 + 3K_2SO_4 = 2K_3Fe(SO_4)_3 \qquad (1)$$

The rate of this continuous dissolution process determines the rate of corrosion, which is therefore highly dependent upon the temperature gradient between the hot gas and the metal surface. Another important variable is the concentration of gaseous sulphur trioxide formed within the outer porous ash, since, for a given temperature, this determines the chemical stability of the molten deposit and controls the temperature at which dissolved metal is re-precipitated as solid oxide.

The exact mechanism of the high-temperature fireside corrosion is a matter of controversy, but it is accepted that the presence of molten sulphate deposits is the dominant feature in the corrosion process. In general, it is assumed that corrosion of metals in molten salts is an electrochemical process [6], and therefore an emphasis on the electrochemical aspects of fireside corrosion should receive a high priority.

Thermodynamic Analysis

For a thermodynamic prediction of the processes which take place during boiler corrosion, consideration of the chemistry of four distinct phases is required; these phases are the metal itself, the layer of corrosion product overlying the metal, the sulphatic deposit formed by deposition of alkali metal salts from the flue gas, and the flue gas itself. At temperatures below 900°C the flue gases themselves contain only a small proportion of the SO_3 which would be expected on the basis of calculations of the equilibrium position of reaction:

$$SO_2 + 1/2O_2 = SO_3 \qquad (2)$$

This is due to the flue gases flowing too quickly through the boiler for equilibrium to be established.

Original recebido para publicação em 13 de Abril de 1988.

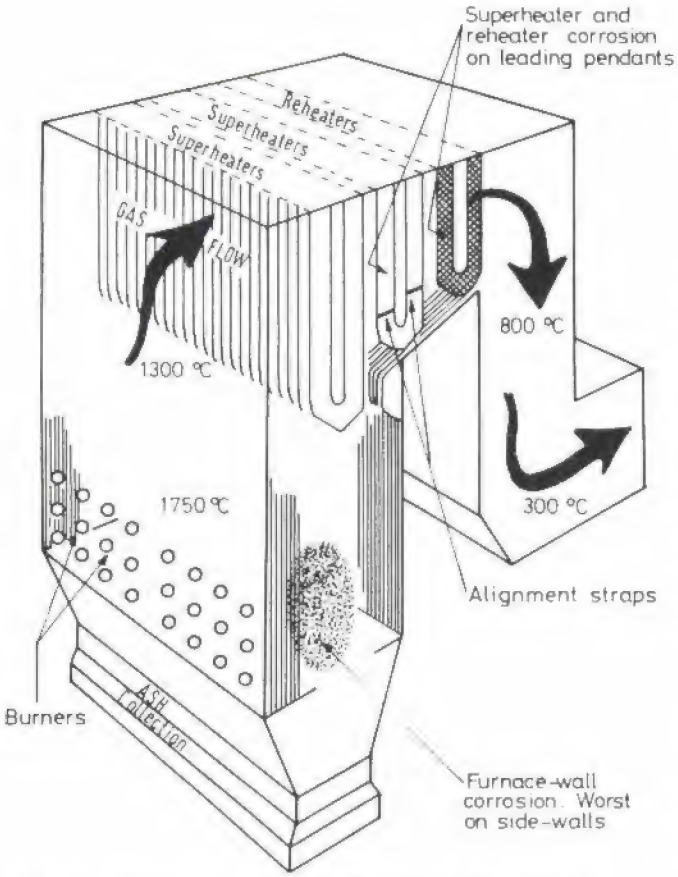


Figure 1 Typical boiler, with indication of affected regions

Some of the O_2 and SO_2 are dissolved in the sulphatic deposit, however, and in the presence of an abundance of catalytically active material, i. e. heavy metal oxides, equilibrium is established, the activity of the dissolved SO_3 being equivalent to the calculated pressure.

This SO_3 is of particular importance when considering the next stage of the corrosion process, namely the interaction of the protective corrosion product layer with the deposit. This may be expressed by the equation:

$$MO + SO_3 = M^{2+} + SO_4^{2-} \qquad (3)$$

To a first approximation, at any given temperature it may be assumed that if the activity of SO_3 in the melt is greater than the equilibrium pressure of SO_3 which would be generated over the sulphate of metal M, when held at that temperature, then the oxide will begin to dissolve, and the protection it affords to the underlying metal will be reduced. Using thermodynamics, a further step can be taken in refining this concept. This is shown in Fig. 2, which depicts a Pourbaix diagram. Basically this describes the behaviour of an element, in this case Ni at 600°C, in contact with an 78 mole % Li_2SO_4-13.5 mole % K_2SO_4-8.5 mole % Na_2SO_4 melt, when exposed to different partial pressures of SO_3 and O_2. The enclosed areas indicate the thermodynamically preferred corrosion products for the particular sets of conditions, the Ni^{2+} region referring to $NiSO_4$ being the preferred product.

The upper log (Ni^{2+}) scale refers to the activity of Ni^{2+} ions in solution; at zero, this indicates an activity of unity, so that $NiSO_4$ is favoured. The negative extension of the scale indicates the activity of the Ni^{2+} ions which would exist at equilibrium, dissolved in the sulphatic deposit, but in a region in which NiO rather than $NiSO_4$ is the preferred corrosion product. It is normally considered that when this activity falls below 10^{-6}, the metal will, to all intents, be inert. From this diagram it can be deduced what these conditions are for Ni at the given temperature. It should be appreciated that these equilibrium diagrams are based on simplified

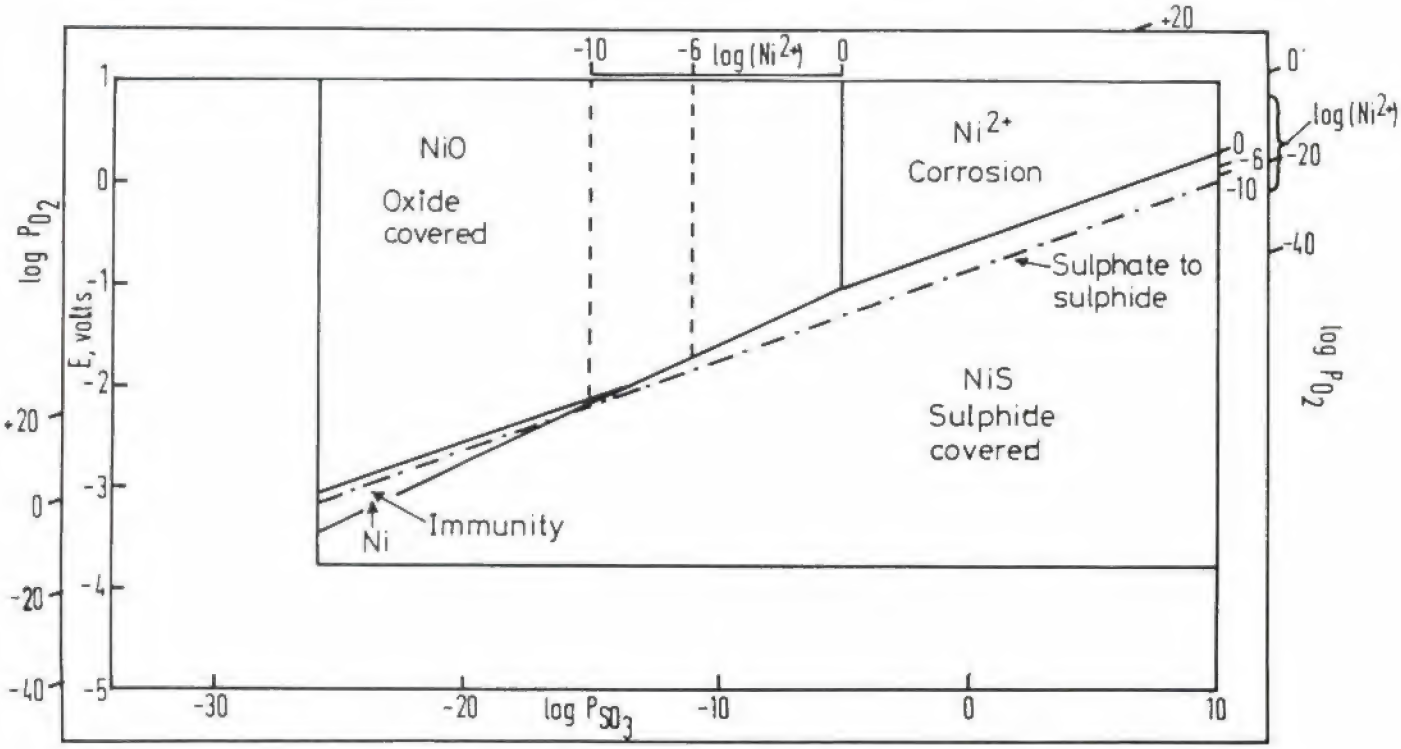


Figure 2 Ni in molten Li_2SO_4 + K_2SO_4 + Na_2SO_4 at 600 °C

assumptions and the interpretation of the metallic corrosion in the alkali metal sulphate melts which form boiler deposits, purely based on their application, may led to conflicting situations. In particular, the oxide and/or sulphide films generated at the metal-melt interface, do not confer a proper passivity, as in aqueous media [7-9].

Electrokinetic Measurements

When one considers anodic dissolution of metals in sulphate melts, one can subdivide the metals in two groups: Active Metals and Active-Passive Metals. Materials in active condition (e.g. Ag, Cu, Ni) show a Tafel-like linear behaviour between the logarithm of the anodic dissolution current, i, and the potential, E, at the metal/melt interface (Fig. 3,a).

Materials which form surface films (e.g. Cr-containing alloys) have many similarities to the active-passive metals in aqueous solutions (Fig. 3,b). The anodic polarization curves of these materials show areas of severe corrosion and of "passive-film" formation. The working temperature, the electrode potential at the metal/melt interface, and the acidic content of the melt (e.g. SO_3, V_2O_5, MoO_3 or other acidic compounds) influence the composition of the passive film, and therefore its ability to enhance or reduce corrosion.

Electrokinetic measurements on a number of steels and other constructional boiler materials in molten sulphates showed that the high-chromium Cr-Ni alloys, of composition 23Cr-34Ni-1.25Mo-0.4Nb, 30Cr-50Ni-2Mo-0.2Ti-0.022Zr, 23Cr-43Ni-6W, are definitely highly resistant to sulphate corrosion. This satisfactory behaviour has also been confirmed by non-electrochemical observations [3].

Metallographic Aspects

The major metallographic features of molten sulphate corrosion include carburization of the metal substrate, the formation of Fe-Cr-Ni spinel oxides rather than the protective chromium sesquioxide, and internal oxidation/sulphidation of the metal substrate. In our electrochemical studies, we did not observe any carburization attack, but association of the fireside corrosion with carburised layers is reported in detail in the literature [2].

The transformation from Cr_2O_3 type scale to spinel has been observed in our polarization measurements: for a given material which forms surface films, there is a critical potential above which this transformation occurs. This "spinel-formation" potential is a function of material composition, temperature, and the presence of oxidizing agents in the melt. In particular, SO_3 stimulates the corrosion process, shifting the spinel-formation potential in the direction of more negative values and leading to the formation of spinel/magnetite containing substantial quantities of sulphides.

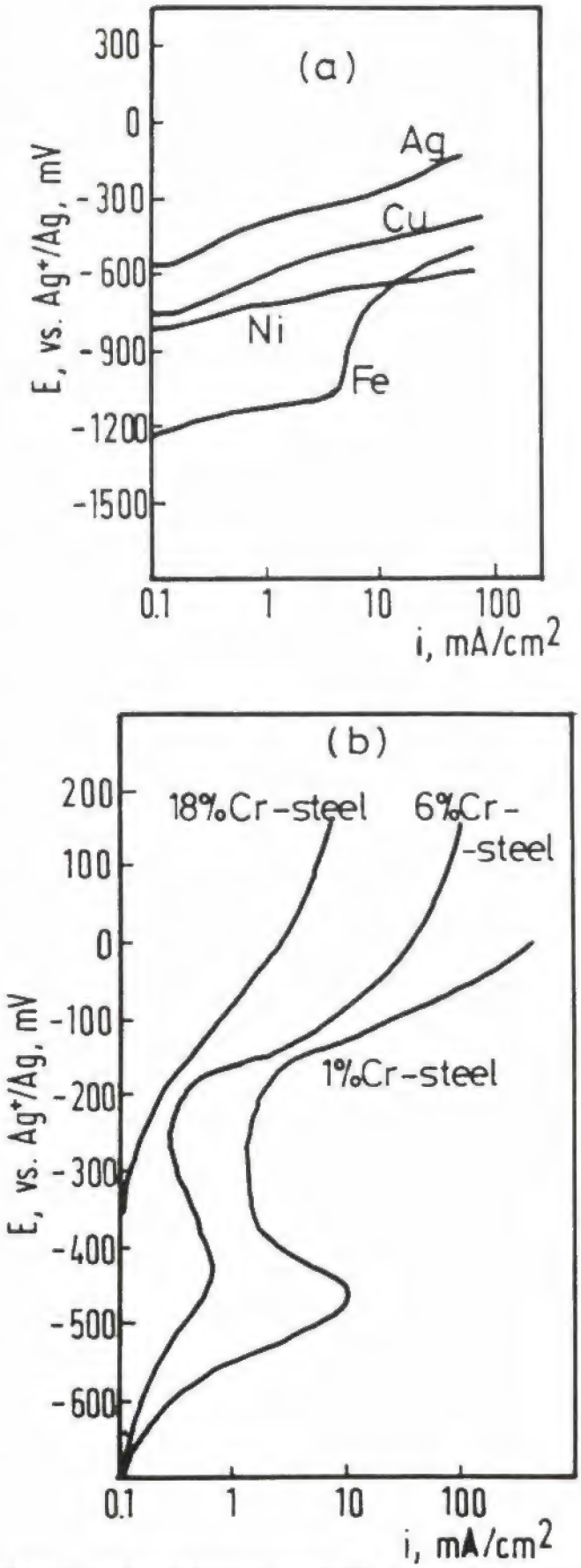


Figure 3 - Anodic polarization curves of different materials in molten $Li_2SO_4 + K_2SO_4 + Na_2SO_4$ at 600 °C

Corrosion Control and Monitoring

Boiler corrosion can be controlled by (a) an adequate choice of the materials and/or coatings for use in the boiler, (b) the additives based on MgO or $Mg(OH)_2$ directly in the boiler, (c) coal-blending, (d) low NO_x techniques, and (e) other experiences. It is clear that consideration of the electrochemical aspects of this form of corrosion by the boiler designers, will help in the implementation of the measures needed for corrosin control.

Boiler corrosion monitoring by electrochemical probes have been reported in the literature [1,5]. The continuous attack can be assessed by potentiometric electrodes which respond to the oxidizing, reducing, acidic and basic character of the melt. An additional possibility which we have been exploring is the assessment of a probe intended to act on boiler running conditions. This technique uses high electric fields and tries to take advantage of the conductivity of the boiler gaseous environment.

Concluding remarks

Fireside corrosion in boilers is of electrochemical nature. Therefore, an electrochemical approach is recommended. This allows the corrosion rate to be measured under controlled laboratory conditions during the course of the corrosion experiment, permiting a more detailed investigation of corrosion mechanisms, and this in turn allows the important factors which influence boiler corrosion to be defined.

Our experimental data suggest that the aggressiveness of the sulphate corrosion depends of the working temperature, concentration of the oxidizing species in the melt and the composition of the materials in use in boilers. For example, materials containing more chromium and/or less nickel show less sulphidation attack.

Polarizations within the passive regions lead to different corrosion rates depending on the value of the polarization potential. Coupling of these polarization experiments with measurements of the transport properties of different metal oxides may lead to new material formulations containing alloying elements which improve the oxide stability.

There are a number of outstanding questions to be resolved, but if a fuller understanding of the overall electrochemical mechanism is developed this will allow alternative operational options to be considered to control this boiler corrosion, hopefully at an economic benefit.

REFERENCES

[1] Balajka, J. (1970). *Proc. Int. Symposium on Corrosion in Refuse Incineration Plants*, Düsseldorf, 59.

[2] Latham, E.P., Flatley, T. and Morris, C.W. (1983). *Corrosion Resistant Materials for Coal Systems*, D.B. Meadowcroft and M.I. Manning (Eds.), Appl. Science Publishers Ltd., London, 137.

[3] Marques, F.D.S. and Sequeira, C.A.C. (1986). Unpublished results, South Dakota School of Mines and Technology, Rapid City, USA.

[4] Nelson, W. and C. Cain, Jr. (1960). *Trans ASME Series*, **A82**, 194.

[5] Pfeiffer, W. (1965). *Werkst. Korro.*, **16**, 1013.

[6] Sequeira, C.A.C. (1975). *Técnica*, **37**, 429, 33.

[7] Sequeira, C.A.C. (1981). *Br. Corros. J.*, **16**, 94.

[8] Sequeira, C.A.C. and Águas da Silva, M.T. (1983). *Rev. Corr. Prot. Materiais*, **2**, 4, 12.

[9] Sequeira, C.A.C. and Hocking, M.G. (1977). *Br. Corr. J.*, **12**, 158.

Generalized Factorization and Singular Integral Equations in L_2

M. C. Câmara

Departamento de Matemática do I.S.T.
Centro de Análise e Processamento de Sinais do INIC.

RESUMO

Descreve-se um método para resolução de equações integrais singulares em $L_2(J)$, onde $J \subset \mathbb{R}$ é um intervalo, utilizando a factorização generalizada do correspondente símbolo. São apresentadas fórmulas que permitem obter essa factorização, no caso geral, e obtém-se explicitamente a solução de uma certa classe de equações integrais singulares.

ABSTRACT

A method to solve singular integral equations in $L_2(J)$, where $J \subset \mathbb{R}$ is an interval, using the generalized factorization of the corresponding symbol, is described. Formulas that allow us to obtain this factorization, in the general case, are presented and the solution of a certain class of singular integral equations is explicitly determined.

1 Introduction

The singular integral operator of Cauchy type S_J occurs quite often when dealing with problems in several areas of Physics and Engineering (such as Elasticity, Electrostatics, Aerodynamics) and the study of singular integral equations is thus of great importance.

The purpose of this work is to focus attention on a method for studying singular integral equations which allows us not only to draw a conclusion as to the existence and uniqueness of the solution, but also to determine it explicitly.

We are particularly interested in singular integral equations in $L_2(J)$ of the form

$$\lambda f(t) - \frac{1}{\pi i}\int_J \frac{f(x)}{t-x}\,dx = g(t) \quad , \quad t \in J \tag{1}$$

where $J \subset \mathbb{R}$ is a finite interval or the half axis $\mathbb{R}^+ =]0, +\infty[$, $L_2(J)$ is the space of square-integrable functions on J and $g \in L_2(J)$ is a given function. As we shall see, such equations are equivalent or can be reduced to equations of the form

$$\int_{\mathbb{R}^+} k(t-x)\phi(x)\,dx = \psi(t) \qquad , \; t \in \mathbb{R}^+ \tag{2}$$

where $\phi, \psi \in L2(\mathbb{R}^+)$ and k belongs to the space of tempered distributions $s'(\mathbb{R})$.

If we identify in a natural way the two spaces $L_2(\mathbb{R}^+)$ and $L_2{}^+(\mathbb{R}) \equiv \{h_+ f, f \in L_2(\mathbb{R})\}$ (where by h_+ we mean the characteristic function of $\mathbb{R}^+$), equation (2) can be written as

$$T_a \phi^+ = \psi^+ \qquad (\phi^+, \psi^+ \in L_2^+(\mathbb{R})) \tag{3}$$

The operator T_a, which we shall call *generalized Wiener-Hopf operator* with *pre-symbol a*, is defined by

$$T_a \phi^+ = h_+ F^{-1} a F \phi^+ \qquad , \; \phi^+ \in L_2^+(\mathbb{R}) \tag{4}$$

where by F we denote the Fourier transform in $s'(\mathbb{R})$, and $a = Fk$ is assumed to be an element of $L_\infty(\mathbb{R})$.

Thus, to any equation of the form (1) we can associate a function $a \in L_\infty(\mathbb{R})$ (i.e., essentially bounded in $\mathbb{R}$) which turns out to be intimately related to the Fredholm properties and invertibility of the corresponding operator. In particular, once a convenient factorization of the pre-symbol a is achieved, we can garantee the existence and uniqueness of the solution and determine it explicitly.

We present here the solution of a singular integral equation of the form (1), with $J = \mathbb{R}^+$, as well as a method to study this type of equations in the general case.

Finally notice that, although we have considered here only equations in $L_2(J)$, singular integral equations in $L_p(J)$, $1 < p < \infty$, can be studied in a similar way.

2 Definitions and Preliminary Results

The formula

$$S_R f(t) = \frac{1}{\pi i}\int_R \frac{f(x)}{x-t}\,dx \qquad , t \in \mathbb{R} \tag{5}$$

(where the Cauchy principal value is taken for the integral on the right-hand side, i.e.

$$\int_R \frac{f(x)}{x-t}\,dx \equiv \lim_{\delta \to 0^+} \int_{R/I_\delta} \frac{f(x)}{x-t}\,dx \quad , I_\delta =]t-\delta, t+\delta[\tag{6}$$

defines, according to a classical theorem of M. Riesz, a continuous operator on $L_2(\mathbb{R})$.

Since we have, for any $f \in L_2(\mathbb{R})$,

$$(F S_R f)(\omega) = -sgn(\omega) F f(\omega) \tag{7}$$

Original recebido para publicação em 20 de Dezembro de 1990

S_R belongs to the class of *convolution operators* in $L_2(\mathbb{R})$, which are of the form

$$\overline{T_a} = F^{-1} a F \qquad (a \in L_\infty(\mathbb{R})) \tag{8}$$

To each of these operators we can associate a *generalized Wiener-Hopf operator* in $L_2(\mathbb{R}^+)$

$$T_a = h_+ \overline{T_a} \Big|_{L_2^+(R)} \tag{9}$$

where a is called the *pre-symbol* of the operator T_a. It can be shown (cf. [3]) that the Fredholm properties and the invertibility of these operators depend on the existence of an appropriate factorization of the corresponding pre-symbol, which is called *generalized factorization* relative to $L_2(\mathbb{R})$.

Denoting by $L_2^+(\mathbb{R})$ and $L_2^-(\mathbb{R})$ the subspaces of $L_2(\mathbb{R})$ consisting of the functions which are equal to zero in $\mathbb{R}^-$ and $\mathbb{R}^+$, respectively, and by $\hat{L}_2^+$ and $\hat{L}_2^-$ the corresponding spaces of Fourier transforms, we shall say that a admits a *generalized factorization* relative to $L_2(\mathbb{R})$ iff

$$(i) \qquad a(t) = a_-(t) \left(\frac{t-i}{t+i} \right)^k a_+(t) \qquad (t \in \mathbb{R}) \tag{10}$$

with

$$k \in Z$$

$$\frac{(a_-)^{\pm 1}}{t-i} \in \hat{L}_2^-$$

$$\frac{(a_+)^{\pm 1}}{t+i} \in \hat{L}_2^+$$

$$(ii) \qquad (a_-)^{-1} S_R (a_+)^{-1} I : R_0 \to L_2(\mathbb{R})$$

is a bounded operator, where by R_0 we denote the subspace of $L_2(\mathbb{R})$ of proper rational functions with poles off the real axis.

It can be shown (cf. [3]) that the Wiener-Hopf operator T_a is Fredholm iff its symbol a admits a generalized factorization relative to $L_2(\mathbb{R})$ and, in this case, the Fredholm index of T_a is equal to -k. Moreover, T_a is invertible iff the generalized factorization of a is canonical, i.e., $a = a_- a_+$. The inverse operator is then given by

$$(T_a)^{-1} = h_+ F^{-1} a_-^{-1} F h_+ F^{-1} a_+^{-1} F \Big|_{L_2^+(\mathbb{R})} \tag{11}$$

We are particulary interested in the case where the pre-symbol is piecewise continuous and has finite limits at $\pm\infty$. We can define, then

$$a_s(t,\mu) = \frac{a(t^+) + a(t^-)}{2} + \frac{a(t^+) - a(t^-)}{2} th(\pi\mu) \tag{12}$$

$$(t \in \dot{\mathbb{R}}, \mu \in \overline{\mathbb{R}})$$

where define $a(\infty\pm) = a(\mp\infty)$ and $th(\pm\infty) = \pm 1$. The function a_s, which is called the *symbol* of the operator T_a, corresponds in the complex plane to a closed curve which can be obtained by adding to the image of a(t) in the plane the segments of straight line connecting the points $a(t^-)$ and $a(t^+)$ whenever t is a point of discontinuity of a.

If $\inf_{(t,\mu) \in \mathbb{R}^2} |a_s(t,\mu)| > 0$, we say that a is non-singular and we define *ind* a_s as the index of the curve corresponding to a_s relative to the origin.

In fact, the pre-symbol a admits a generalized factorization relative to $L_2(\mathbb{R})$ iff a is non-singular and, in this case, $k = \text{ind } a_s$ (cf. [3,2]). This provides a simple necessary and sufficient condition for the operator T_a to be Fredholm (or invertible).

If a is non-singular, the factors a_- and a_+ in (10) can be obtained through the identities

$$a_+(t) = exp[(t+i) P_R \frac{(ln\ a_0)}{x+i}] \tag{13}$$

$$a_-(t) = exp[(t-i) Q_R \frac{(ln\ a_0)}{x-i} - \frac{1}{\pi} \int_R \frac{ln\, a_0(x)}{1+x^2} dx] \tag{14}$$

where

$$a_0(x) = a(x) \left(\frac{x-i}{x+i} \right)^{-k}$$

$$P_R = \frac{1}{2}(I + S_R) \qquad Q_R = \frac{1}{2}(I - S_R) \qquad (cf. [1])$$

Once these factors are known we can determine the inverse operator $(T_a)^{-1}$, as indicated in (11).

Returning now to equation (1), let us show that it can be reduced to a Wiener-Hopf equation in $L_2(\mathbb{R}^+)$, whatever the interval J may be.

In the case where $J = \mathbb{R}^+$, the equivalence is obvious. Considering (7), it can easily be verified that the operator in the left-hand side of equation (1) can be represented as in (4), with $a(t) = \lambda\text{-sgn } t$. Since its symbol a_s corresponds in the complex plane to the segment of straight line connecting the points $z = -1$ and $z = +1$, we immediately deduce that the operator is Fredholm (and invertible) if $\lambda \notin [-1,1]$. The explicit solution of eq. (1) can be obtained as we shall see in the following section.

As to the case where J is a finite interval, it is enough to consider $J = [0,1]$. Since

$$Y : L_2[0,1] \to L_2(\mathbb{R}^+)$$

$$(Yv)(t) = exp(\frac{-t}{2}) v(exp(-t)) \qquad , t \in \mathbb{R}^+$$

is an isometric isomorphism from $L_2[0,1]$ onto $L_2(\mathbb{R}^+)$, the singular integral operator S_J defined in $L_2(J)$ by

$$S_J f(t) = \frac{1}{\pi i} \int_J \frac{f(x)}{x-t} dx \qquad (t \in J) \tag{18}$$

may be identified with the operator

$$M = Y S_J Y^{-1} : L_2(R^+) \to L_2(\mathbb{R}^+)$$

$$(Mu)(t) = \frac{1}{\pi i} \int_{R^+} \frac{exp(1/2(x-t))}{1 - exp(x-t)} u(x) dx \qquad , t \in \mathbb{R}^+ \tag{19}$$

Now, since M can be written in the form $M = T_a$, with $a(t) = th(\pi t)$, $t \in \mathbb{R}$, equation (1) is equivalent to an equation in $L_2(\mathbb{R}^+)$, of the form

$$T_a \Phi^+ = \psi^+$$

with $a(t) = \lambda + th(\pi t)$.

As a final remark, notice that a similar method can be used to reduce equations of the form

$$f(t) - \frac{1}{\pi i} \int_J \frac{f(x)}{|x-t|^\alpha} dx = g(t) \qquad , t \in J \ (0 < \alpha < 1)$$

to a Wiener-Hopf equation in $L_2(\mathbb{R}^+)$.

3 Example : Solution of a Singular Integral Equation in $\mathbb{R}^+$

Let us consider the equation

$$\lambda f(t) + \frac{1}{\pi i} \int_{\mathbb{R}^+} \frac{f(x)}{x-t} dx = g(t) \qquad , t \in \mathbb{R}^+ \tag{20}$$

which, as we have seen, may be writen in the form

$$T_a f = g \qquad , a(t) = \lambda - sgn\, t \tag{21}$$

Assuming $\lambda \notin [-1,1]$, a admits a canonical generalized factorization $a = a_- a_+$ where the factors a_- and a_+ can be obtained from the identities (13) and (14).

From (13) we have

$$a_+(t) = exp\,(i\alpha\pi)\,(-it)^{-\alpha} \tag{22}$$

where

$$\alpha \equiv \frac{1}{2\pi i} \log \frac{\lambda - 1}{\lambda + 1}$$

$$z^{\pm\alpha} = exp(\pm \alpha \log z) \qquad (z \in \mathbb{C}/\{0\};\ \alpha \in \mathbb{C})$$

with

$$\log z = \ln|z| + i \arg z \qquad , -\pi \le \arg z < \pi$$

As to a_-, it can be obtained from (14) or, alternatively, from the identity $a = a_- a_+$:

$$a_-(t) = (\lambda + 1)\,(it)^\alpha \tag{23}$$

It is easily seen that a_- and a_+ satisfy conditions (i)-(iii) in the definition of generalized factorization. Let us now determine the inverse operator $(T_a)^{-1}$.

Assuming $0 < \mathrm{Re}\,\alpha < 1/2$,

$$a_-^{-1}(t) = (\lambda + 1)^{-1}\,(it)^{-\alpha}$$

and

$$F^{-1} a_-^{-1} F f = H_- * f \qquad , f \in L_2(\mathbb{R}^+) \tag{24}$$

where

$$H_-(x) \equiv (\lambda + 1)^{-1} \frac{h_+(-x)\,(-x)^{\alpha - 1}}{\Gamma(\alpha)} \ ; \tag{25}$$

on the other hand,

$$a_-^{-1}(t) = exp(-i\alpha\pi)\,(-it)^\alpha = exp(-i\alpha\pi)\,(-it)\,(-it)^{\alpha-1}$$

where

$$(-it)^{\alpha-1} = F H_+(t) \qquad , with\ H_+(x) \equiv \frac{h_+(x)\,x^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} \tag{26}$$

(cf. [4,5]).

From (24), (25), (26) and (11) we obtain the solution of equation (20) :

$$f(t) = (T_a)^{-1} g(t)$$

$$= \frac{(\lambda+1)^{-1} exp(-i\alpha\pi)}{\Gamma(\alpha)\,\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t (t-x)^{-\alpha} \int_x^\infty (s-x)^{\alpha-1} g(s) ds\, dx$$

$$= (\lambda^2 - 1)^{-1} [\lambda g(t) - \frac{t^{-\alpha}}{\pi i} \int_{\mathbb{R}^+} \frac{s^{-\alpha} g(s)}{t-s} ds] \qquad (t > 0)$$

To obtain the last identity we had resort to a change in the order of integration, to the change of variable $x = t-(t-s)/(1-y)$ and to the formula

$$\int_{\mathbb{R}^+} \frac{y^{\alpha-1}}{\pi(1-y)} dy = cotg\,(\alpha\pi) = -i\lambda \qquad (cf.\ [5])$$

We could use a similar procedure in the case where $-1/2 < \mathrm{Re}\,\alpha < 0$.

References

[1] Câmara, M.C., (1988). *Generalized factorization of piecewise continuous functions*, Prep. M.A.C. 3

[2] Duduchava, R. (1979). *Integral equations in convolution with discontinuous presymbols*, Leipzig.

[3] Gohberg, I. and Krupnik, N.Y. (1979). *Einführung in die Theorie der eindimensional singularen Integraloperatoren*, Birkhäuser Verlag, Basel.

[4] Gradstein, I.S. and Ryzhic, U.M.(1965). *Table of integrals, series and products*, Academic Press.

[5] Talenti, G.(1973). Sulle equazioni integrali di Wiener-Hopf, *Bulletino U.M.I.* (4) 7, Suppl. fasc. 1, 18-118.

INSTITUTO TECNOLÓGICO
PARA A EUROPA COMUNITÁRIA

APOIAMOS A INOVAÇÃO TECNOLÓGICA

CRIAMOS "DESENVOLVIMENTO"

• FORMAÇÃO AVANÇADA EM ÁREAS ESTRATÉGICAS

• INVESTIGAÇÃO & DESENVOLVIMENTO

• ORGANIZAÇÃO E PLANEAMENTO DE PROJECTOS COMUNITÁRIOS

• PRESTAÇÃO DE SERVIÇOS PARA A INDUSTRIA

• ESTÁGIOS INTERNACIONAIS PARA RECÉM-LICENCIADOS

• INCUBAÇÃO DE EMPRESAS

Av. Rovisco Pais • 1096 LISBOA CODEX • Telef. 803660 - ext. 1538/1657 • Fax 899242

Controlo Inteligente de Tráfego para Redes de AGVs

Pedro M. Domingos
Secção de Sistemas, Departamento de Engenharia Mecânica, IST
Projecto de CAD/CAM-INESC

Paulo R. Oliveira
CAPS/LRPI

RESUMO

Este artigo descreve a concepção e o funcionamento do sistema CITRA - Controlo Inteligente de Tráfego para redes de AGVs. Dada a planta duma fábrica, a localização inicial de um certo número de AGVs ("Automatic Guided Vehicles") e a localização final pretendida de cada um, o CITRA utiliza técnicas de inteligência artificial para encontrar um percurso para cada AGV tão curto quanto possível e que evite "colisões" com os outros. A necessidade de recorrer a métodos heurísticos deriva da explosão combinatória que se obtém quando se procura resolver o problema gerando sistematicamente todas as soluções possíveis.

ABSTRACT

This paper describes CITRA, an intelligent traffic control system for AGV networks. Given the map of a factory, the inicial location of a given number of AGVs (Automatic Guided Vehicles) and the desired final location of each of them, CITRA employs artificial intelligence techniques to find a path for each AGV that is as short as possible and avoids collision with other AGVs. The need to resort to heuristic methods derives from the combinatorial explosion that occurs when one tries to solve the problem by systematically generating all possible solutions.

1 Introdução

O estudo das fábricas flexíveis, ou FMSs (Flexible Manufacturing Systems), é hoje uma área activa de investigação. (Uma boa fonte de informação e de resultados recentes é a revista IEEE Transactions on Robotics and Automation). As FMSs são em geral compostas por um determinado número de estações de trabalho automatizadas, cada uma das quais executa uma tarefa ou um conjunto de tarefas necessária(s) à obtenção do(s) produto(s) final(ais). Neste contexto um problema importante é o do transporte de materiais, peças e produtos intermédios entre as várias estações. Uma solução é a utilização de AGVs, veículos automáticos cujo percurso pode ser reprogramado sempre que isso se justifique (p. ex.: devido a uma variação dos volumes de produção relativos dos vários produtos em fabrico, levando a uma reatribuição das estações; devido a modificações no processo produtivo e/ou no produto final, etc.). Por razões óbvias de custo e de eficiência interessa que o percurso de cada AGV seja o mais curto possível. Além disso verifica-se que, devido à forma como as vias de comunicação são realizadas na prática (p. ex. calhas ou carris), não é possível ter mais que um AGV em cada troço num dado instante. É então necessário encontrar, dadas as estações de partida e de chegada, um conjunto de percursos simultâneos para os AGVs envolvidos que satisfaça estes dois critérios.

O artigo é composto pela definição do problema em termos de entradas/saídas e de representação interna, que é tratada na próxima secção, pela exposição do método de resolução utilizado, que ocupa a seguinte, e por algumas considerações acerca da implementação realizada.

2 Definição do Problema

Para caracterizar completamente o problema é necessário definir como é representada a fábrica, como são representados os AGVs e os condicionalismos sobre o seu movimento, e a forma em que a solução é apresentada.

2.1 Representação da fábrica

A planta da fábrica é especificada por meio de uma das listas das "ruas" existentes, sendo cada "rua" definida pelas coordenadas (x_1, y_1) e (x_2, y_2) dos dois pontos P_1 e P_2 que une. As ruas admitem-se horizontais ou verticais no plano XY, isto é, ou $x_1 = x_2$ ou $y_1 = y_2$, podendo então cada rua ser representada por uma lista do tipo $(h\ y\ x_1\ x_2)$ ou $(v\ x\ y_1\ y_2)$ conforme for horizontal ou vertical respectivamente. As coordenadas são necessariamente inteiras. Por definição um cruzamento é um ponto P que é extremidade de 2, 3 ou 4 ruas simultaneamente, não devendo portanto haver ruas que se cortem a meio. (Por exemplo não devem existir simultaneamente na mesma planta as ruas $(h\ 0\ -1\ 1)$ e $(v\ 0\ -1\ 1)$; essa configuração será representada pelas quatro ruas $(h\ 0\ -1\ 0)$, $(h\ 0\ 0\ 1)$, $(v\ 0\ -1\ 0)$ e $(v\ 0\ 0\ 1)$.) Para que o sistema seja eficiente não deve haver cruzamentos só de duas ruas ambas horizontais ou ambas verticais. Admite-se que todas as ruas podem ser percorridas em ambos os sentidos.

Trabalho desenvolvido no laboratório da Secção de Sistemas e Controlo do Departamento de Engenharia Electrotécnica do IST.

Original Recebido em Novembro de 1990

2.2 Movimento dos AGVs

O ponto de partida de cada AGV é especificado pelas suas coordenadas x e y, e identicamente para o ponto de chegada. Deverá ser um extremo de qualquer rua, incluindo cruzamentos. Um AGV pode então ser representado por uma lista do tipo $(x_1\ y_1\ x_2\ y_2)$, em que (x_1, y_1) é o ponto de partida e (x_2, y_2) o de chegada. Os pontos de partida e de chegada devem ser diferentes entre si. Admite-se que todos oa AGVs se movem à mesma velocidade, tomando-se como unidade o tempo que um AGV leva a percorrer uma rua de comprimento unitário. O tempo total gasto por um AGV num percurso é então a soma dos comprimentos das ruas que percorreu com o número de instantes em que esteve parado. O sistema procura minimizar duas quantidades: a média para todos os AGVs do tempo gasto no percurso e o máximo dos tempos individuais gastos, que é o tempo que a operação global leva a completar-se.

Admite-se que se dá uma colisão sempre que dois ou mais AGVs se encontram na mesma rua, ou seja: uma rua só pode ser percorrida por um AGV de cada vez, em qualquer sentido. Note-se que podem estar dois AGVs parados no mesmo cruzamento, desde que ocupem ruas diferentes. A situação de "troca de ruas", em que num dado instante o AGV A está na rua 1 e o AGV B está na rua 2, e o no instante seguinte A está em 2 e B está em 1, é também considerada uma colisão. Só são consideradas válidas soluções em que não haja colisões de qualquer dos tipos.

2.3 Forma da solução

O sistema CITRA procura sempre encontrar uma solução, mesmo que não seja a óptima. Acusará erro se o problema for impossível. A solução é calculada *off-line*, sem limites ao tempo de cálculo necessário, e apresentada graficamente, através de animação desde o início até ao fim das várias operações. O CITRA fornece igualmente como saída utilizável por processos posteriores uma lista ordenada dos movimentos que cada AGV tem de efectuar em cada instante para ir do seu ponto de partida até ao ponto de chegada. Estes movimentos podem ser:

- **u:** Para cima.
- **d:** Para baixo.
- **l:** Para a esquerda.
- **r:** Para a direita.
- **w:** Espera.

Por exemplo, para percorrer a rua (h 0 0 4) seguida da rua (v 4 0 -3) a sequência de movimentos é **rrrrddd**.

O sistema garante que nenhum dos AGVs tem alguma vez que recuar, isto é as listas de movimentos nunca conterão as sequências **u(w)d**, **d(w)u**, **r(w)l** e **l(w)r**, onde **(w)** representa zero ou mais **w**. Apresenta também no final os valores do tempo médio e máximo correspondentes à solução adoptada.

3 Resolução do Problema

O primeiro passo da solução do problema consiste em encontrar para cada AGV o caminho óptimo desde o ponto de partida até ao ponto de chegada, independentemente dos outros AGVs. Desde que exista pelo menos um caminho, ele é de certeza encontrado, e se existir mais que um caminho possível (que é obviamente o caso normal) o sistema garante que o caminho encontrado é de facto o óptimo, ou seja, o de menor comprimento[1]. Em seguida comparam-se os percursos gerados para todos os AGVs, de forma a detectar se há ou não colisões entre AGVs, de acordo com a definição de colisão dada acima. Se não houver qualquer colisão, está imediatamente encontrada a solução do problema, e o CITRA devolve-a. Se houver uma ou mais colisões, o sistema vai então tentar resolvê-las perturbando os caminhos dos AGVs envolvidos nelas; ver-se-á em seguida em mais pormenor como isto é feito. Esta perturbação pode criar novas colisões, e o processo repete-se até ser encontrado um conjunto de caminhos livre de colisões. Este é então devolvido pelo CITRA. A solução encontrada não é necessariamente óptima, no sentido de minimizar os tempos máximo e/ou médio; no entanto, na prática tenderá a sê-lo, porque em cada conjunto de perturbações os caminhos individuais encontrados são novamente os óptimos, sujeitos às restrições introduzidas para resolver as colisões.

3.1 O algoritmo A*

Para tornar mais fácil compreender como o algoritmo A* é utilizado pelo CITRA, é conveniente começar por rever rapidamente o seu funcionamento. O A* foi inicialmente proposto em [1], e mais tarde melhorado em [2]; a referência aqui utilizada [3] incorpora esta correcção.

O A* é geralmente utilizado em inteligência artificial para resolver problemas de travessia com custo mínimo de "OR-graphs" – grafos em que os nós representam os diferentes pontos de um espaço de estados, e os ramos partindo de um nó representam os diferentes operadores que é possível aplicar nesse ponto; há que escolher um só operador dentre as várias alternativas – daí o "OR".

O A* faz busca "melhor primeiro", isto é , em cada passo expande, dentre os nós do grafo já atingidos mas ainda não expandidos, o nó que parece mais prometedor. O objectivo é chegar à solução o mais depressa possível, sem ter que fazer a expansão exaustiva de todos os nós do grafo. Para isso o A* necessita de saber o custo de chegar a um nó, e de ter uma estimativa do custo de chegar ao objectivo a partir do nó. Prova-se [3] que se esta medida nunca sobrestimar o verdadeiro custo, o algoritmo encontra necessariamente a solução de custo mínimo. Por outro lado, se a medida subestimar demasiado o custo isso levará a perda de esforço em expansões inúteis.

1 Note-se que um AGV isolado nunca tem que parar para esperar que os outros passem.

Na totalidade o A* requer 6 parâmetros: nó inicial, função que calcula o custo de atingir um nó a partir doutro, função que calcula uma estimativa do custo futuro, predicado que detecta se o objectivo foi atingido, função que gera os sucessores de um nó, e um parâmetro que indica se se pretende apenas encontrar a solução, ou também interessa saber o caminho seguido para lá chegar.

3.2 Procura de caminhos

A procura de um caminho de um ponto inicialpara um ponto final através de uma determinada planta é um problema típico de busca em espaços de estados, em que o espaço de estados é o conjunto de todos os "pontos válidos" da planta. Em primeira análise estes são todos os pontos da planta (que são em número finito porque as coordenadas são inteiras e limitadas). Na prática é mais eficiente considerar que são apenas os cruzamentos e os pontos de onde os AGVs podem partir e onde podem chegar, ou seja: pertence ao espaço de estados um ponto que seja extremo de uma ou mais ruas. Isto é assim porque em pontos no meio de ruas só há uma alternativa útil, que é andar para a frente, e portanto não há qualquer decisão a tomar. Por conveniência, os operadores que fazem a transição de um ponto do espaço de estados para outro consideram-se como sendo as próprias ruas. Uma vez que não é permitido recuar, e só há ruas verticais e horizontais, em cada ponto há no máximo três alternativas, e portanto o factor de ramificação é convenientemente baixo.

Dado um ponto de partida, o conjunto de todos os percursos possíveis a partir dele pode ser representado por um grafo em que cada nó representa um ponto do espaço de estados, e cada ramo partindo de um ponto representa a aplicação de um operador válido nesse ponto. No caso do CITRA este grafo é a própria planta, ou mais precisamente a parte dela que for atingível a partir do ponto inicial. O A* é obviamente aplicável a esta situação. Os parâmetros utilizados são:

- Nó inicial: Ponto de partida do AGV
- Custo de atingir um nó a partir doutro: Comprimento da rua que liga directamente os dois pontos correspondentes. (Se essa rua não existir, a passagem de um nó para o outro nem sequer é considerada)
- Estimativa do custo futuro: Distância que se percorreria se houvesse ruas ligando o nó directamente ao objectivo, uma horizontal para cobrir a diferença de coordenadas X, e uma vertical para cobrir a diferença de coordenadas Y. Esta estimativa garante a optimalidade da solução.
- Detecção do objectivo: O objectivo foi alcançado se o ponto atingido for o ponto de chegada do AGV.
- Sucessores de um nó: Pontos que estão directamente ligados a ele por ruas, exceptuando o ponto em que o AGV esteve imediatamente antes.
- O nó-objectivo final é conhecido (é o ponto de chegada do AGV), e o que se pretende encontrar é o caminho para lá chegar.

3.3 Resolução de colisões

Achados os percursos individuais é no entanto necessário garantir ainda que eles não implicam colisões entre AGVs. Esta é de longe a parte mais complexa, pois envolve interacção entre os diferentes AGVs e portanto um conjunto de possibilidades muito maior. Encontrar um algoritmo de optimalidade garantida que não passe por uma busca exaustiva é uma tarefa extremamente difícil, senão impossível. O método adoptado é o seguinte. Considere-se um espaço de estados em cada elemento é um conjunto de caminhos para todos os AGVs, ou seja, um "candidato a solução". Podemos então aplicar o algoritmo A* à resolução de colisões da forma que se descreve a seguir.

O nó inicial é (em primeira aproximação) o conjunto dos caminhos óptimos gerados isoladamente para os vários AGVs. Pode-se definir uma medida, designada por "quantidade de conflito", que é calculada da forma que se segue. Consideremos por exemplo uma rua cuja ocupação desde o princípio até ao fim da "solução" foi (0 0 1 1 0 0 2 2 2 2 3 3 0 0 1 1). A contribuição dessa rua para a quantidade de conflito é $2+2+2+2+3+3=14$, ou seja, a soma para todos os instantes do número de AGVs que a ocupam instante após instante, excepto se forem apenas 0 ou 1 (uma vez nesse caso não há colisão na rua). A quantidade de conflito é a soma deste resultado para todas as ruas, que pode também ser entendida como a soma para todos os AGVs do tempo passado em colisão com outros AGVs. Um nó é um nó de sucesso (objectivo atingido) se para ele a quantidade de conflito for nula. Em cada passo do algoritmo interessa apenas expandir o nó mais prometedor, que é de todos os nós ainda não expandidos aquele para o qual a quantidade de conflito é menor. A quantidade de conflito é uma medida da distância do nó à solução, e desempenha portanto o papel de estimativa do custo futuro. Como interessa apenas chegar o mais rapidamente possível a uma solução, e a sequência de tentativas feita para lá chegar é irrelevante, o custo passado deve ser sempre nulo.

Os sucessores de um conjunto de caminhos são os conjuntos de caminhos que se obtém tentando resolver as colisões desse caminho de todas as formas possíveis. Simplificadamente isto significa o seguinte. Uma colisão ocorre quando dois ou mais AGVs tentam ocupar uma dada rua durante intervalos de tempo que se sobrepõem total ou parcialmente. Se houver N AGVs envolvidos numa colisão podemos considerar que há N maneiras de a resolver, consistindo cada uma delas em **reservar** a rua para cada um dos N AGVs durante o tempo em que ele a pretende ocupar, obrigando portanto os restantes a procurar alternativas, uma das quais é de esperar até que a rua fique livre. (Não interessa desviar todos os AGVs, já que a utilização do troço em conflito faz parte de um caminho já óptimo, logo as alternativas são necessariamente de custo maior ou igual.) Para resolver (ou pelo menos tentar resolver) todas as M colisões de um dado conjunto de caminhos é necessário fazer M

reservas, uma para cada colisão. Como uma dada solução de uma colisão pode ser combinada com todas as soluções de todas as outras, se a colisão i envolver N_i AGVs o número de sucessores do nó será $\Pi_{i=1,\ldots,M} N_i$. O factor de ramificação depende portanto do número de colisões que se verificam, e do número de AGVs envolvido em cada uma delas.

Um sucessor particular obtém-se fazendo um conjunto particular de M reservas, e gerando um novo conjunto de caminhos que tome em conta essas reservas, e que nessa situação seja ainda o conjunto óptimo, em termos de minimizar os tempos médio e total gastos. Isto pode ser feito pelo método já utilizado para encontrar a primeira tentativa, mas generalizado para:

- Incluir na geração de sucessores a verificação, para cada rua possível, da existência ou não de reservas feitas para outros AGVs e que se sobreponham ao período de tempo durante o qual o AGV a pretende utilizar.
- Incluir nos sucessores possíveis de um cruzamento não só as ruas que saem desse ponto, como a espera na rua através da qual o AGV chegou a esse cruzamento, até que surja um intervalo livre na rua seguinte, de duração igual ou superior ao tempo necessário a percorrê-la. Estas esperas serão geradas para cada uma das ruas seguintes possíveis de serem ocupadas.
- Incluir o tempo gasto em esperas no cálculo do custo passado, de forma a que os caminhos envolvendo esperas sejam tratados no A* de forma inteiramente idêntica à dos restantes, levando à escolha do caminho de duração mínima qualquer que seja a combinação de esperas e desvios envolvida nele.

Feita esta generalização verifica-se que o conjunto de caminhos inicial é apenas o caso particular que se obtém quando não há quaisquer reservas feitas. O sistema pode então ser simplificado considerando antes como nó inicial da resolução de conflitos o conjunto de caminhos nulos, em que portanto também não são feitas quaisquer reservas, e obtendo-se automaticamente a solução inicial como sucessor único desse nó. O funcionamento do sistema toma então a forma de uma chamada ao algoritmo A* para resolução de colisões, em que na função de geração de sucessores o mesmo algoritmo é recursivamente chamado, com parâmetros diferentes, para procura de caminhos. As considerações acima contemplam apenas as colisões por ocupação simultânea de uma rua. Para evitar também as colisões por "troca de ruas" é necessário na detecção de sucesso verificar também a existência ou não desse tipo de colisões, e além de gerar reservas gerar também proibições, da forma que se segue.

Cada "colisão por troca" pode ser resolvida de duas formas: proibindo o AGV A de passar para a rua 2 no instante seguinte, ou proibindo o AGV B de passar para a rua 1 nesse instante. Havendo N colisões destas haverá então 2^N formas de as resolver simultaneamente. Cada uma destas alternativas tem então que ser combinada em cada passo do algoritmo com todas as maneiras já vistas de resolver as colisões do outro tipo, para gerar os sucessores de um dado conjunto de caminhos. Na geração de sucessores ao nível da procura de caminhos a existência de proibições deve agora ser também levada em conta. Se o AGV sobre o qual recai a proibição optar por esperar na rua em que está poderá então haver uma colisão por ocupação nessa rua. Esta será resolvida desviando dela um dos AGVs, resolvendo consequentemente a anterior colisão por troca.

Resumindo, os parâmetros passados ao A* para resolução de colisões são:

- Nó inicial: Conjunto de caminhos nulos (isto é, listas de movimentos vazias).
- Custo de atingir um nó a partir doutro: Zero, uma vez que não estamos interessados na sequência utilizada, como já se viu.
- Estimativa de custo futuro: Quantidade de conflito.
- Detecção do objectivo: Quantidade de conflito nula.
- Sucessores de um nó: Conjuntos de caminhos obtidos procurando resolver as colisões nesse nó de todas as formas possíveis introduzindo restrições aos percursos (no nó inicial as restrições são nulas).
- Pretende-se apenas conhecer o nó-objectivo atingido, independentemente do caminho seguido para lá chegar.

Obtida finalmente uma solução, ela é convertida para a forma de uma sequência para cada AGV de operadores **u**, **d**, **l**, **r** e **w**, tal como já descrito, e apresentada graficamente como simulação animada.

4 Implementação

O sistema encontra-se implementado na linguagem LISP, por ser esta mais adequada que as linguagens convencionais à programação de algoritmos de busca heurística. Em particular foi utilizado o dialecto muLISP-86 [4], destinado a microcomputadores tipo IBM PC e compatíveis, o que garante uma grande portabilidade e facilidade de utilização do sistema.

O sistema CITRA apresenta-se ao utilizador como uma função LISP, que pode ser utilizada no ambiente muLISP como qualquer outra função, passando-lhe os parâmetros adequados (planta da fábrica e AGVs na forma descrita, e diversas opções de funcionamento) e recebendo os resultados (lista de movimentos para cada AGV). Para o utilizar é portanto vantajoso, embora não imprescindível, conhecer o muLISP. Para a visualização da solução é necessário um PC com placa gráfica CGA ou superior; independentemente disso, no entanto, o sistema devolve sempre a lista-solução como valor da função.

Informações detalhadas sobre o sistema e a sua utilização podem ser encontradas no relatório técnico e manual do utilizador [5].

5 Conclusão

O sistema CITRA foi já testado num conjunto representativo de exemplos, tendo-se obtido resultados excelentes, isto é, óptimos ou sem melhoramentos aparentes a fazer. O tempo de cálculo necessário varia naturalmente com a complexidade do problema, mas nos

casos testados e num PC/AT é tipicamente da ordem dos minutos.

Referências

[1] Hart, P.E., Nilsson, N.J. e Raphael, B., (1968). A Formal Basis for the Heuristic Determination of Minimum Cost Paths, *IEEE Transactions on SSC*, **4**.

[2] Hart, P.E., Nilsson, N.J. e Raphael, B., (1972). Correction to 'A Formal Basis for the Heuristic Determination of Minimum Cost Paths', *ACM SIGART Newsletter*, **37**.

[3] Rich, Elaine, (1983). *Artificial Intelligence*, McGraw-Hill.

[4] Rich, Albert D. , (1986). *Microsoft* LISP–*Artificial Intelligence for the MS-DOS Operating System*, Soft Warehouse Inc..

[5] Domingos, Pedro M.D., (1988). *CITRA – Controlo Inteligente de Tráfego para Redes de AGVs: Relatório Técnico e Manual do Utilizador*, Instituto Superior Técnico.

ADIST - Associação para o Desenvolvimento do Instituto Superior Técnico

- **Formação Especializada**
- **Apoio a projectos de Investigação e Desenvolvimento**

Uma Associação reconhecida como de Utilidade Pública

ao serviço do Instituto Superior Técnico

Av. Rovisco Pais , 1096 Lisboa Codex - Telef. 802045

Aspectos Relevantes de Cronopotenciometria

M.A.G. Martins e C.A.C. Sequeira

Laboratório de Electroquimica, Instituto Superior Técnico

RESUMO

Apresentam-se os fundamentos teóricos de cronopotenciometria e analisam-se as suas potencialidades para a resolução de vários problemas nos domínios da Quimica Moderna. São ainda referidos os principais factores responsáveis pelo desvio das relações teóricas e citadas, de modo sucinto, as suas mais comuns variantes.

ABSTRACT

Fundamentals of chronopotenciometry are discussed and potentialities of the method as an important tool in Modern Chemistry are examined. Relationships for common electrode processes are considered, as well as the main factors responsible for the observed inconsistency of some experimental data with the theoretical treatments.

1 Introdução

A cronopotenciometria é um dos poucos métodos electroquímicos susceptiveis de fornecer, com bastante precisão, resultados quantitativos acerca das reacções globais de eléctrodo complexas.

O método consiste no registo, em função do tempo, do potencial do eléctrodo em estudo, (denominado usualmente eléctrodo indicador ou de trabalho), em relação a um eléctrodo de referência, quando da sua polarização por imposição duma corrente, aplicada entre o eléctrodo de trabalho e um electrodo auxiliar, também designado por contra-eléctrodo. Na Fig.1 apresenta-se um esquema simplificado da montagem experimental utilizada em cronopotenciometria.

Durante o registo do potencial em função do tempo a concentração da espécie electroactiva diminui (ou aumenta) na vizinhança imediata do eléctrodo. As leis da cronopotenciometria só se verificam se essa espécie chega à interface de eléctrodo (ou dela se afasta) unicamente por difusão. Esta condição implica a ausência total de agitação e de convecção e requer a utilização dum eléctrolito suporte, ou indiferente, muito mais concentrado que a espécie electroactiva.

Para o controle da corrente imposta ao eléctrodo de trabalho tem-se vindo a usar diferentes funções corrente-tempo [1-5] mas a técnica mais usual é a da cronopotenciometria a corrente constante, que é aquela que iremos abordar aqui.

A forma da curva cronopotenciométrica potencial-tempo que se obtém através desta técnica, apresenta-se na Fig.2 e consiste nas seguintes regiões principais:

Região 1 - Esta região corresponde ao estado do eléctrodo nos momentos iniciais da sua polarização. O potencial assumido pelo eléctrodo na ausência de polarização, ou seja o potencial de abandono, E_1, dá lugar a um potencial E_0, ao qual principia a reacção electroquímica, e essa variação de potencial deve-se essencialmente à carga da dupla camada.

Região 2 - Nesta região, a variação de potencial de E_2 para E_3 está relacionada com a reacção de eléctrodo propriamente dita. E_3 é o potencial ao qual se anula a concentração da espécie electroactiva junto do eléctrodo.

Região 3 - Nesta região, a velocidade de descarga da espécie electroactiva não pode, por si só, corresponder à densidade de corrente imposta. Por consequência, a variação de potencial que se segue a E_3 provém da descarga duma outra espécie dissolvida, ou da decomposição electrolítica do solvente ou electrólito suporte.

O tempo que decorre entre E_2 e E_3 designa-se por tempo de transição (τ). Este importante parâmetro introduzido por Butler e Armstrong em 1933 [6,7] representa o tempo ao fim do qual a concentração da espécie electroactiva é igual a zero junto à superfície do eléctrodo.

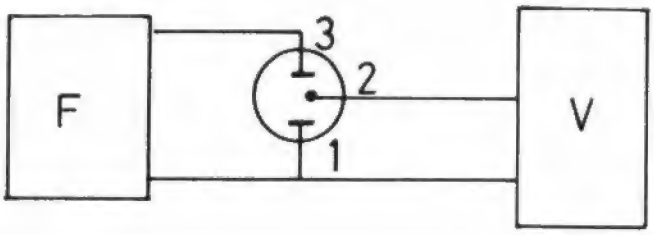


figura 1 Esquema simplificado de uma montagem cronopotenciométrica: F - Fonte de corrente, V - Aparelho de medida e registo do potencial em função do tempo, 1 - Eléctrodo de trabalho, 2 - Electrodo de referência, 3 - Eléctrodo auxiliar ou contra-eléctrodo.

O largo espectro de aplicações da cronopotenciometria, abrange desde o estudo cinético dos processos de eléctrodo, associados ou não a reacções químicas e/ou fenómenos de adsorção à superfície dos eléctrodos, e a determinação de coeficientes de difusão de espécies em solução, até às diversas utilizações no domínio da Química Analítica, donde destacamos a determinação simultânea e com elevada precisão, da

Original recebido para publicação em 4 de Maio de 1988

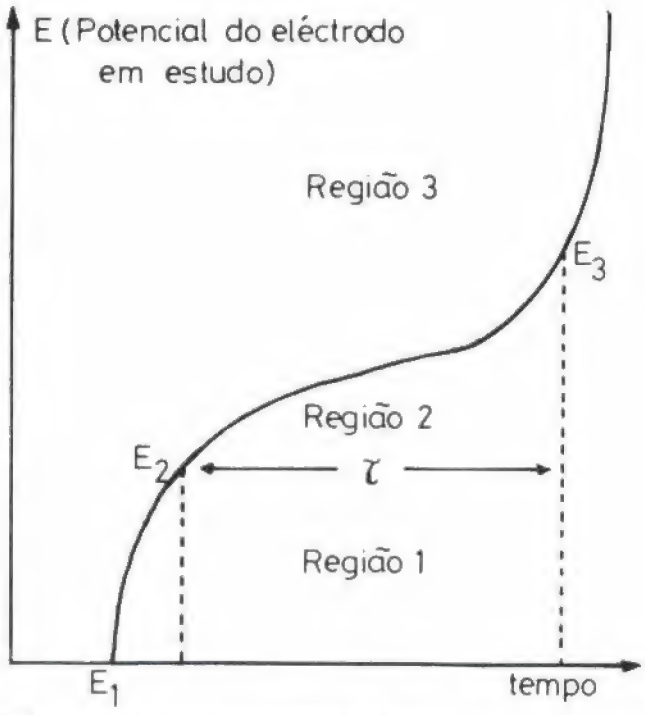


figura 2 Curva cronopotenciométrica típica.

concentração de várias substâncias presentes na mesma solução, sem necessidade de separação prévia, mesmo para teores bastantes baixos (da ordem de 10^{-6} M) [8].

De tudo isto ressalta a grande importância desta técnica, que tem sido, ao longo do tempo, objecto de diversos estudos de índole teórica por parte de vários investigadores, dos quais podemos salientar os de: Delahay [9], Reinmuth [10], Murray e Reilley [11], Paunovic [12], Jeager e Kuta [13], Jain e al. [5] e Delahay e Mamantov [8].

Por tal facto, no presente trabalho limitar-nos-emos a apresentar e discutir apenas os aspectos teóricos relativos aos casos de mais frequente aplicação prática.

Nas secções que se seguem, consideramos que as duas condições seguintes são sistematicamente satisfeitas:

1- Existência de difusão linear semi-infinita, eléctrodo de trabalho plano e electrólito em repouso.

2 - Existência de electrólito suporte em excesso, o qual permitirá o transporte da corrente, tornando os efeitos da migração iónica desprezáveis.

2 Tempo de Transição

2.1 Definição

Considere-se que a reacção em estudo consiste apenas no seguinte processo simples de eléctrodo:

$$O + n e^- \rightarrow R$$

o qual é exclusivamente controlado por difusão.

Em face das condições 1. e 2. acabadas de referir, verifica-se a 1ª lei de Fick para $x = 0$, onde x é a distância da espécie electroactiva ao eléctrodo, no instante t.

Uma vez que se está a trabalhar em regime não estacionário, a concentração da espécie electroactiva para cada valor da densidade de corrente i é função do tempo de electrólise t e da distância da espécie ao eléctrodo x.

No caso da redução da espécie oxidante O, a relação entre a concentração de O, o tempo de electrólise e a distância ao eléctrodo é dada pela 2ª lei de Fick:

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2}$$

em que D_0 é o coeficiente de difusão da espécie O.

A integração desta equação foi tratada por Weber [14], Sand [15] e Rosebrugh e Miller [16], os quais impondo as seguintes condições aos limites:

a)

$$C_0(x,0) = C_0^o$$

no equilíbrio, a concentração de O é a mesma em qualquer ponto do electrólito.

b)

$$\lim_{x \to \infty} C_0(x,t) = C_0^o$$

a concentração de O permanece inalterável quando se está afastado da interface do eléctrodo.

c)

$$\frac{i}{nF} = D_0 \left(\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

a quantidade de espécie O consumida por unidade de tempo, aquando da passagem da densidade de corrente catódica i (que nesta exposição se considerará como >0) (lei de Faraday), deve difundir de acordo com a 1ª lei de Fick

chegaram à seguinte expressão para C0(x,t) [12,17]:

$$C_0(x,t) = C^o - \left(\frac{2\gamma D_0^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right) \exp\left(\frac{-x^2}{4D_0 t} \right) + \gamma x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2D_0^{1/2} t^{1/2}} \right)$$

com

$$\gamma = \frac{i}{nFD_0}$$

$$\operatorname{erf}(\gamma) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^y \exp(-z^2)\, dz$$

onde *z* é uma variável auxiliar

$$\operatorname{erfc}(\gamma) = 1 - \operatorname{erf}(\gamma)$$

Fazendo $x = 0$ na equação anterior obtém-se a seguinte expressão para C (0,t):

$$C(0,t) = C_0^o - \frac{2it^{1/2}}{nF(\pi D)^{1/2}}$$

através da qual é possível calcular a variação de concentração da espécie O à superfície do eléctrodo, com o tempo.

Tendo em conta a definição de tempo de transição apresentada na secção 1, ter-se-á:

$$C_{x=0} = 0 \quad \text{para } t = \tau$$

Donde, por substituição na equação anterior, se obtém a seguinte expressão para o tempo de transição τ, que não é mais que uma forma simplificada da equação de Sand:

$$\tau^{1/2} = \frac{nFC_0^0(\pi D_0)^{1/2}}{2i}$$

onde

- n é o número de electrões postos em jogo na reacção electroquímica
- F é a constante de Faraday e
- D_0 é o coeficiente de difusão da espécie O.

Esta expressão de $\tau^{1/2}$ evidencia que se representarmos graficamente $\tau^{1/2}$ em função de 1/i obter-se-á uma recta que intersecta os eixos na sua origem.

Por outro lado podemos ainda dizer que $i\tau^{1/2}$ é independente da densidade de corrente i, e é um valor constante dado pela expressão:

$$i\tau^{1/2} = nFC_0^0(\pi D_0/4)^{1/2}$$

Uma vez que a raiz quadrada do tempo de transição é proporcional à concentração da espécie O em solução, o método cronopotenciométrico a corrente constante, pode ser aplicado em Análise Química para o doseamento desta espécie.

Tendo em conta o facto de que $i\tau^{1/2}$ é um valor constante, o tempo de transição real pode ser ajustado por selecção adequada da densidade de corrente a utilizar. Por exemplo, enquanto valores muito baixos (inferiores a 1 milisegundos) do tempo de transição experimental, não são adequados, pelo facto da precisão da medida destes ser baixa, valores muito elevados são também de evitar pelo facto de virem afectados por eventuais vibrações na célula de electrólise, consequentemente, pelo fenómeno da convecção daí resultante.

2.2 Determinação experimental

Podem usar-se métodos gráficos e electrónicos para a determinação do tempo de transição.

Em ambos os casos eles são empíricos em virtude da falta de descrições teóricas detalhadas, quer da curva de potencial que se segue ao tempo de transição, quer da curva de potencial correspondente à carga da dupla camada.

É, no entanto, muito comum usar as determinações gráficas recomendadas por Delahay e colaboradores [8,18] e esquematizadas nas Figs. 3 e 4.

O método apresentado na Fig. 3 é aplicável quando os troços AB e CD são quase paralelos. Mas nem sempre isto acontece na prática, sucedendo muitas vezes que tais troços são significativamente divergentes; neste caso, o método exemplificado na Fig. 4 [8] é o mais adequado.

O tempo de transição é representado pelo segmento UV, em que V é o ponto em que se inicia o troço linear da curva potencial-tempo.

As dificuldades encontradas na determinação do tempo de transição pelos métodos gráficos, aumentam quando as ondas são distorcidas, ou mal definidas. Em tais casos, houve que desenvolver métodos electrónicos, os quais envolvem a diferenciação da onda cronopotenciométrica [19, 20].

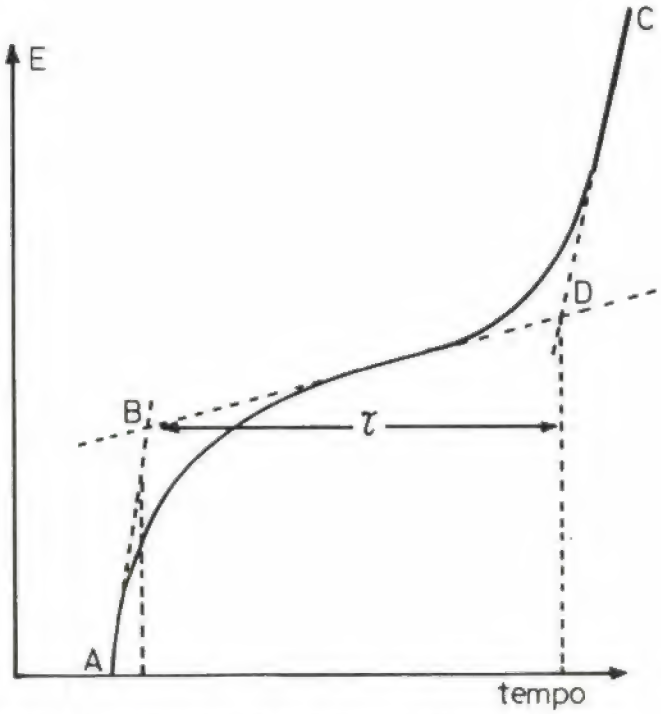


figura 3 Determinação gráfica do tempo de transição, segundo Delahay e Berzins [18].

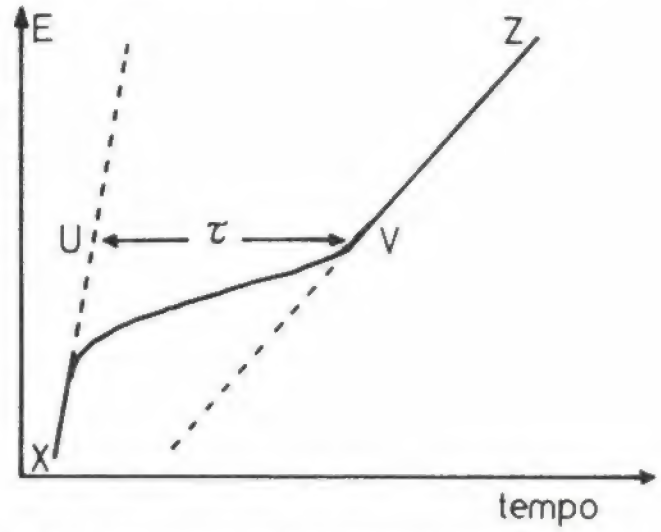


figura 4 Determinação gráfica do tempo de transição, segundo Delahay e Mamantov [8].

Apresentam-se em seguida alguns estudos cronopotenciométricos teóricos, relativos aos modelos reaccionais mais comuns na prática.

3 Reacção de Tranferência de Carga Reversível

Trata-se duma reacção electroquímica do tipo:

$$O + ne^- \rightleftharpoons R$$

3.1 Caso em que o reagente e o produto são solúveis

No caso em que a reacção electroquímica consiste numa transferência de carga reversível e a reacção é controlada por difusão, a relação potencial-concentração

obedece à equação de Nernst:

$$E = E^0 + \ln \frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} \cdot \frac{f_O}{f_R}$$

onde E^0 é o potencial padrão do eléctrodo e f_O e f_R são os coeficientes de actividade das espécies O e R, respectivamente.

Tendo em conta a eq. de Sand, que relaciona a concentração de ambas as espécies à superfície do eléctrodo e o tempo, a equação anterior virá

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_O D_R^{1/2}}{f_R D_O^{1/2}} + \frac{RT}{nF} \left(\frac{\tau^{1/2}}{t^{1/2}} - 1 \right)$$

ou:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\tau^{1/2}}{t^{1/2}} - 1 \right)$$

onde $E_{\tau/4}$ é o potencial para $t = \tau/4$ dado por:

$$E_{\tau/4} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_O D_R^{1/2}}{f_R D_O^{1/2}}$$

Esta equação mostra que $E_{\tau/4}$ é independente da concentração da espécie electroactiva e da densidade de corrente, isto é:

$$\frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln C^0} = 0 \qquad \frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln i} = 0$$

Supondo que os coeficientes de difusão são iguais entre si, e que os coeficientes de actividade são iguais à unidade, tanto para a espécie oxidante, como para a espécie redutora, ter-se-á $E_{\tau/4} = E^0$, o que é verificado experimentalmente.

Finalmente, representando E em função de $(\tau^{1/2}/t^{1/2}-1)$, obtém-se uma recta de coeficiente angular 4 igual a RT/nF.

3.2 Caso em que o reagente é solúvel e o produto é insolúvel

Neste caso pode supôr-se que a actividade da espécie reduzida R é unitária, isto é $C_R(0,t)\ f_R = 1$; então a equação $E = f(t)$ pode ser recalculada, conduzindo a:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left| \frac{2i}{nF(\pi D_0)^{1/2}} \right| f_0 + \frac{RT}{nF} \ln (\tau^{1/2} - t^{1/2})$$

donde:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C^0 f_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right)$$

Substituindo t por $\tau/4$ e considerando $f_0 = 1$, virá:

$$E_{\tau/4} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^0}{2}$$

donde:

$$\frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln i} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln C^0} = \frac{RT}{nF}$$

4 Reacção de Transferência de Carga Irreversível

Agora a reacção electroquímica poder-se-á representar por:

$$O + ne^- \rightarrow R$$

4.1 Caso em que o reagente e o produto são solúveis

A relação entre o potencial de eléctrodo e a concentração superficial, no caso duma transferência de carga totalmente irreversível, é dada pela equação seguinte [21]:

$$E = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln n f K_f^0 C^0(0,t) - \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln i$$

onde α é o coeficiente de transferência de carga da reacção de transferência de carga irreversível, n é o nº de electrões envolvidos na reacção global, n_a é o nº de electrões envolvidos no passo de transferência de carga determinante da velocidade e K_f^0 é a constante de velocidade progressiva da mesma reacção.

A equação anterior foi derivada desprezando a reacção regressiva, isto é, supondo que $K_f^0 >> K_b^0$.

Substituindo $C_0(0,t)$ pela expressão dada pela equação de Sand, e introduzindo a expressão do tempo de transição apresentada em 2.1, a qual é também válida para processos irreversíveis, ter-se-á:

$$E = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{2K_f^0}{(\pi D_0)^{1/2}} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln (\tau^{1/2} - t^{1/2})$$

ou

$$E = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{nFC^0 K_f^0}{i} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \left(1 - \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2}}\right)$$

O gráfico E versus $\ln(\tau 1/2 - t1/2)$, é a linha recta de coeficiente angular $RT/\alpha n_a F$, a partir do qual é possível calcular α.

O potencial no instante $t = 0$ depende de K_f^0, C^0, α, n_a e i pelo que o valor de K_f^0 pode calcular-se directamente da equação anterior desde que os restantes parâmetros sejam conhecidos.

O potencial de quarto de onda $E_{\tau/4}$, será:

$$E_{\tau/4} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{2K_f^0}{(\pi D)^{1/2}} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{nFC^0(\pi D)^{1/2}}{4i}$$

donde :

$$\frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln C^0} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \quad \text{e} \quad \frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln i} = \frac{RT}{\alpha n_a F}$$

Conclui-se assim que, desde que o processo seja controlado pela reacção de transferência de carga irreversível, o gráfico $E_{\tau/4}$ versus $\ln C^0$, ou $\ln i$, deve ser uma recta de coeficiente angular $RT/\alpha n_a F$.

4.2 Caso em que o reagente é solúvel e o produto é insolúvel

De acordo com a equação:

$$E = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln n F K_f^0 C^0(0,t) - \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln i$$

estabelecida por Eyring em 1939 [21], o potencial de eléctrodo não depende de $C_R(0,t)$ e por conseguinte todas as equções mencionadas em 4.1, são também aplicáveis a este caso.

5 Reacção Electroquímica em Duas Etapas Sucessivas

Neste caso o modelo em estudo é:

$$O_1 + n_1 e^- \rightarrow R_1$$

$$R_1 + n_2 e^- \rightarrow R_2$$

Se O_1 e R_1 se descarregam a diferentes potenciais de eléctrodo, observam-se duas ondas no cronopotenciograma.

A primeira onda provirá da redução de O_1, ao potencial de descarga mais elevado.

A segunda resultará da redução da espécie intermediária R_1, mas incluirá também uma porção devida à redução directa da espécie O_1, que ainda se encontra a difundir para o eléctrodo. Devido a esta redução simultânea durante a segunda etapa, o tempo de transição τ_2 está relacionado com n_1 e n_2, pela seguinte expressão:

$$\tau_2 = \left(\frac{n F^2 D_{R_1} C^0_{R_1}}{4i^2} \right) \left(2 n_1 n_2 + n_2^2 \right)$$

ou então:

$$\tau_2 = \tau_1 [\, 2(n_2/n_1) + (n_2/n_1)^2 \,]$$

Equação esta que, por exemplo, foi verificada experimentalmente, por Berzins e Delahay [22], para a redução do oxigénio e do ião uranilo, e por Sequeira [23] para a redução do titânio em meio fundido.

Para $n_1 = n_2$ virá $\tau_2 = 3\tau_1$ (caso, por exemplo, da redução do oxigénio) [22]; para $n_2 = 2n_1$ virá $\tau_2 = 8\tau_1$ (caso da redução do ião uralino)[22]; para $n_2 = 3n_1$ virá $\tau_2 = 15\tau_1$ (caso da redução do titânio)[23].

No caso em que a espécie intermediária é instável, isto é, em que a 1ª etapa é lenta e a 2ª etapa é rápida, só se observa uma onda, cuja duração corresponde ao nº de electrões global, $n = n_1 + n_2$. No entanto, isto não significa que a reacção de eléctrodo se dê numa só etapa.

6 Duas Reações Electroquímicas Sucessivas

No caso de duas reacções electroquímicas envolvendo substâncias diferentes, e cujas espécies oxidantes O_1 e O_2 se reduzem a potenciais diferentes:

$$O_1 + n_1 e^- \rightarrow R_1$$

$$O_2 + n_2 e^- \rightarrow R_2$$

a primeira onda que se obtém no cronopotenciograma, será resultante da redução da espécie mais nobre (O_1). A onda que se lhe segue será proveniente da redução da espécie mais activa (O_2) e da parte da espécie O_1 que ainda esteja a difundir para o eléctrodo.

O estudo cronopotenciométrico deste modelo foi desenvolvido por Berzins e Delahay [22], que estabeleceram a seguinte relação:

$$(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau_1^{1/2} = \frac{n_2 F C^0_{O_2} \left(\pi D_{O_2} \right)^{1/2}}{2i}$$

Substituindo τ_1 pelo seu valor dado pela equação de Sand, verifica-se que o tempo de transição τ_2 é diferente da concentração de ambos os oxidantes O_1 e O_2 e é dado pela seguinte expressão:

$$\tau_2 = \left(\frac{\pi F^2}{4i^2} \right) \left| 2 n_1 n_2 (D_{O_1} D_{O_2})^{1/2} C^0_{O_1} C^0_{O_2} + n_2^2 D_{O_2} C^0_{O_2} \right|$$

Representando [$(\tau_1 + \tau_2)^{1/2} - \tau_1^{1/2}$] em função de $C_{O_2}^0$, obtém-se uma linha recta, que pode ser utilizada na determinação quantitativa de C_{O_2}.

No caso em que existem q reacções consecutivas ($q > 2$), e portanto q espécies oxidadas O_1, O_2, ... O_q e q espécies reduzidas R_1, R_2, ... R_q, Reilley [24] sugeriu a generalização da equação anterior, para a seguinte:

$$(\tau_1 + \tau_2 \ldots + \tau_q)^{1/2} - (\tau_1 + \tau_2 + \ldots + \tau_{q-1})^{1/2} = \frac{n_q F C^0_q \left(\pi D_{O_q} \right)^{1/2}}{2i}$$

para o caso em que todas as espécies são reduzidas a potenciais suficientemente diferentes, de tal modo que o cronopotenciograma obtido exiba q degraus.

Neste caso, a soma dos tempos de transição de todas as espécies q, (T_q) encontra-se relacionada com a soma dos tempos de transição das (q-1) espécies, através da seguinte expressão:

$$T_q^{1/2} - T_{q-1}^{1/2} = \frac{n_q F C^0_{O_q} \left(\pi D_{O_q} \right)^{1/2}}{2i}$$

onde

$$T_q = \sum_{i=1}^{\infty} \tau_i$$

Neste caso a relação $E = f(t)$ é dada pela seguinte equação[25]:

$$E = (E_q)_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{T_q^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2} - T_{q-1}^{1/2}} \right)$$

onde $(E_q)_{1/2}$ é o potencial de meia onda para o passo q.

O tempo correspondente ao potencial de meia-onda $(E_{a})_{1/2}$ é dado por:

$$t_q = \frac{\left(T_q^{1/2} - T_{q-1}^{1/2}\right)^2}{4}$$

Representando $(T_q^{1/2} - T_{q-1}^{1/2})$ versus $C_{O_q}^{0}$ obter-se-á uma linha recta, que pode ser utilizada para a determinação quantitativa de $C_{O_q}^{0}$.

7 Reacção Electroquímica Precedida de uma Reacção Química

Neste caso, o modelo em estudo é do tipo:

$$Y \underset{K''}{\overset{K'}{\rightleftharpoons}} O$$

$$O + n e^- \rightarrow R$$

onde K' e K" são as constantes de velocidade dos processos progressivo e regressivo da reacção química que precede a electroquímica.

Podemos considerar dois casos extremos para o tratamento deste esquema cinético. A densidades de corrente muito elevadas não há tempo para a ocorrência da transformação química e a quantidade de Y convertida em O durante o tempo τ, é desprezável.

A densidades de corrente baixas, o consumo lento do oxidante O no eléctrodo, permite a produção consecutiva de O, e o sistema comporta-se como se todos os reagentes fossem espécies O.

Supondo que o coeficiente de difusão é o mesmo para ambas as espécies Y e O, o produto $i\tau^{1/2}$ será dado por [22]:

$$i\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D)^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2} i}{2K\left(K' + K''\right)^{1/2}} \mathrm{erf}\left(K' + K''\right)^{1/2} \tau^{1/2}$$

com K (constante de equilíbrio da reacção química) = K'/K" ou ainda, quando o argumento da função erro é maior que dois, por [26]:

$$i\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D)^{1/2}}{2} - \frac{\pi^{1/2} i}{2K\left(K' + K''\right)^{1/2}}$$

C^0 (concentração no seio da solução) será dada por:

$$C^0 = C_0(x,0) + C_y(x,0)$$

Neste caso $i\tau^{1/2}$ é uma função linear da densidade de corrente, podendo o valor $(K' + K'')^{1/2}$ ser calculado através do declive desta recta.

Um decréscimo do valor de $i\tau^{1/2}$ com o aumento da densidade de corrente permite diagnosticar a ocorrência duma reacção química anterior à electroquímica.

Para tempos de transição muito curtos, pode estimar-se o valor de K. Isto consegue-se expandindo a função de erro da equação anterior, em série. Considerando que:

$$\left(K' + K''\right)^{1/2} \tau^{1/2} < 0.1$$

resulta:

$$\left(i\tau^{1/2}\right)_{i \to \infty} = \frac{nFC^0(\pi D)^{1/2}}{2(1 + 1/K)}$$

Neste caso, a quantidade da espécie O produzida por reacção química será desprezável, pelo que será de considerar apenas a respectiva concentração de equilíbrio.

A equação anterior pode portanto ser usada para o cálculo de K.

8 Reacção Electroquímica Seguida de uma Reacção Química

O modelo em estudo é, agora, do tipo:

$$O + n e^- \rightarrow R$$

$$R \underset{K_b}{\overset{K_f}{\rightleftharpoons}} Z$$

Considerando que o produto Z não é reduzido nem oxidado na gama de potencial em que O é reduzido.

Os critérios de diagnóstico correspondentes às diversas variantes deste esquema cinético, resultantes da combinação das reacções electroquímicas e químicas, com diferentes velocidades relativas, foram apresentados por Reinmuth [10] tendo Delahay [27] desenvolvido a seguinte equação para o cálculo de E em função do tempo, no caso em que a reacção electroquímica é reversível e a reacção química é lenta [5]:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\left\{\ln\left(\frac{\tau^{1/2}}{\tau_{1/2}} - 1\right) - \ln\left[\frac{1}{1+K} + \frac{K\pi^{1/2}\mathrm{erf}(K_f + K_b)^{1/2}\tau^{1/2}}{2(1+K)(K_f + K_b)^{1/2}\tau^{1/2}}\right]\right\}$$

onde $\tau^{1/2}$ é dado pela equação de Sand.

Para densidades de corrente muito baixas o argumento da função de erro é maior que 2, e portanto:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\left[\ln\left(\frac{\tau^{1/2}}{\tau_{1/2}} - 1\right) - \ln\left(\frac{1}{1+K}\right)\right]$$

Por outro lado para elevados valores da densidade de corrente ter-se-á:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF}\left[\ln\left(\frac{\tau^{1/2}}{\tau_{1/2}} - 1\right) - \ln\left(1 + \frac{1}{1+K}\right)\right]$$

9 Oxidação Anódica de um Metal Seguida da Formação de um Complexo

$$M \rightarrow M^{n+} + n e^-$$

$$M^{n+} + p X^- \rightleftharpoons MX_p^{(p-n)-}$$

Neste caso ter-se-á [27]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Kf\, MX_p^{(p-n)-}}{p(C^0_{X^-})^{p-1} f^p_{X^-}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(t/\tau)^{1/2}}{\left(1-(t/\tau)^{1/2}\right)^p}$$

Assim, representando E em função de

$$\ln \frac{(t/\tau)^{1/2}}{\left(1-(t/\tau)^{1/2}\right)^p}$$

obtém-se uma recta de coeficiente angular RT/nF.

Por exemplo, para $p=2$ e $t=0,146\tau$, o 3º termo anular-se-á e a equação anterior simplificar-se-á:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Kf\, MX_p^{(p-n)-}}{p(C^0_{X^-})^{p-1} f^p_{X^-}}$$

10 Oxidação Anódica de um Metal Seguida da Formação de uma Substância Insolúvel

$$M \rightleftharpoons M^{q+} + q\, e^-$$

$$M^{q+} + q\, X^- \rightarrow MX_q$$

Considerando válida a aproximação simplificativa, de que o filme da substância insolúvel, formado no eléctrodo, não constitui uma barreira de, ou para o eléctrodo, ter-se-á, de acordo com Delahay [27]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left| S(C^0_{X^-})^q \right| - \frac{qRT}{nF} \ln \left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{\tau^{1/2}} \right)$$

onde S representa o produto de solubilidade de MX_q.

Representando E em função de $\ln[(\tau^{1/2}-t^{1/2})/\tau^{1/2}]$ obtém-se uma recta de coeficiente angular qRT/nF.

11 Processos em que Há Adsorção

Quando há adsorção da espécie electroactiva à superfície do eléctrodo, a corrente através dele é composta de duas componentes:

$$i = i_{ads} + i_{dif}$$

em que i_{ads} é a corrente gerada pela descarga dos iões adsorvidos no eléctrodo, e a corrente i_{dif} é determinada pela equação de Sand para um processo controlado por difusão. Nesta situação, o produto $i\tau^{1/2}$ não será constante, mas crescerá com a densidade de corrente.

Podem considerar-se dois casos limite. O primeiro pressupõe que o equilíbrio entre a espécie adsorvida e a espécie em solução se estabelece antes da electrólise, e que a velocidade de adsorção é lenta. Neste caso, o tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio considera-se maior que o tempo de transição τ. No segundo caso supõe-se que o equilíbrio de adsorção é rápido, e que se mantém ao longo da electrólise.

11.1 Processo de adsorção lento

Neste caso, o modelo em estudo é o seguinte:

$$O_{ads} \rightleftharpoons O_{sol}$$

lento

$$O_{ads} + n\,e^- \rightarrow R$$

$$O_{sol} + n\,e^- \rightarrow R$$

A corrente i_{ads} pode relacionar-se com a concentração superficial molar das espécies adsorvidas Γ, pela lei de Faraday:

$$i_{ads} = \frac{nF\Gamma}{\tau_{ads}}$$

Considerando que as espécies adsorvidas AR (adsorved reactants) e as espécies em solução SR (solution reactants) são espécies independentes, podemos considerar três modelos:

(a) Modelo AS.SR - De acordo com este modelo, admite-se que os iões que primeiro se descarregam na interfase do eléctrodo são os que provêm da camada adsorvida. Após o empobrecimento dessa camada, verifica-se a electrólise das espécies em solução [28-30]. Aplicando este modelo, pode definir-se o tempo de transição por:

$$\tau = \tau_{ads} + \tau_{dif}$$

em que τ_{ads} é dado pela relação acima e τ_{dif} é dado pela equação de Sand. A densidade de corrente aplicada será igual para ambos os processos, isto é, $i = i_{ads} = i_{sol}$. Fazendo as necessárias substituições, obtém-se a seguinte relação para o modelo AS.SR:

$$i\tau = nF\Gamma + \frac{(nFC)^2 \pi D}{4i}$$

Esta equação mostra que representando $i\tau$ em função de 1/i, para o modelo AR.SR., se obtém uma recta de coeficiente angular proporcional a DC^2 e ordenada na origem $nF\Gamma$.

(b) Modelo SAR - Neste modelo supõe-se que as espécies adsorvida e em solução são electrolisadas simultâneamente durante o tempo τ. A densidade de corrente aplicada será utilizada pelas duas descargas, e será dada por:

$$i = i_{ads} + i_{sol}$$

As concentrações das espécies adsorvida e em solução anulam-se simultâneamente no fim do tempo τ. Portanto, pode considerar-se que:

$$\tau_{ads} = \tau_{sol} = \tau$$

obtendo-se a seguinte relação para o modelo SAR:

$$i\tau = nF\Gamma + \frac{nFC(\pi D\tau)^{1/2}}{2}$$

Esta equação mostra que o gráfico $i\tau$ em função de $\tau^{1/2}$ é linear para o modelo SAR, sendo o seu coeficiente angularproporcional a $CD^{1/2}$ e a ordenada na origem igual a $nF\Gamma$.

(c) Modelo SR.AR - Neste modelo supõe-se que as espécies adsorvidas são descarregadas depois das espécies em solução. Por conseguinte, pode aplicar-se a equação de Sand à primeira etapa do processo (etapa controlada por difusão). Ultrapassado τ_{dif} estamos na presença dum processo similar ao considerado na secção 6. O tratamento matemático deste modelo deve-se a Anson [31] e Reinmuth [29,30];

$$\tau_{ads} = \frac{i}{nF}(\tau_{sol} + \tau_{ads})\arccos\left[\frac{\tau_{sol} - \tau_{ads}}{\tau_{sol} + \tau_{ads}} - \frac{2i}{nF}\sqrt{\tau_{sol}\tau_{ads}}\right]$$

O tratamento aproximado deste modelo, usando o tempo de transição global τ, deve-se a Lorenz [28]:

$$(i\tau)^{1/2} = (nF\Gamma)^{1/2} + \frac{nFC(\pi D)^{1/2}}{2i^{1/2}}$$

Esta equação mostra que o gráfico $(i\tau)^{1/2}$ versus $(i)^{-1/2}$, para o modelo SR.AR é linear, com uma ordenada na origem $(nF\Gamma)^{1/2}$ e um coeficiente angular proporcional a $CD^{1/2}$.

11.2 Processo de adsorção rápido

Desta vez, o modelo a estudar é o seguinte:

$$0_{ads} \underset{rápido}{\rightleftharpoons} 0_{sol}$$

$$0_{ads} + n\,e^- \rightarrow R$$

$$0_{sol} + n\,e^- \rightarrow R$$

Considerando que as duas últimas reacções ocorrem simultâneamente e que o equilíbrio se mantém durante todo o processo de redução, as características do cronopotenciograma dependerão da isotérmica:

$$\Gamma = K_a (C_0)_{x=0}$$

isto é, a concentração superficial das espécies adsorvidas será determinada a partir da concentração da espécie 0 em solução, na interfase de eléctrodo. A expressão do tempo de transição foi derivada por Lorenz [28]:

$$\tau^{1/2} = \frac{nFC(\pi D)^{1/2}}{2i} + \frac{\pi^{1/2}K_a}{2D^{1/2}} - \frac{\pi^{1/2}K_a\phi}{2D^{1/2}}$$

em que

$$\phi = exp\frac{D\tau}{K_a^2}\,erfc\frac{D^{1/2}\tau^{1/2}}{K_a}$$

Para tempos de transição muito grandes, ϕ torna-se desprezável. Neste caso, o gráfico $\tau^{1/2}$ em função de $1/i$, é linear, e a sua extrapolação para $1/i = 0$ dá um valor aproximado de K_a que pode ser usado para estimar ϕ para pequenos tempos de transição. Se então se representa a expressão

$$\tau^{1/2} + \frac{\pi^{1/2}K_a\phi}{2D^{1/2}}$$

em função de $1/i$, melhor se estima K_a e, consequentemente, pode obter-se ϕ. Este método deve repetir-se até obtermos um traçado linear. Um caso simplificado para uma isotérmica linear e para $C(D\tau)^{1/2} \gg \Gamma$ é o tratado de Lorenz [28], Tatwawadi e Bard [32], que deduziram a seguinte equação:

$$C\tau^{1/2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{D}\right)^{1/2}\Gamma + \frac{nFC^2(\pi/D)^{1/2}}{2i}$$

Representando $C\tau^{1/2}$ em função de C^2/i obtém-se uma recta de coeficiente angular proporcional a $D^{1/2}$ e ordenada na origem igual a $(\pi/D)^{1/2}\Gamma/2$.

No estudo dos processos de adsorção, há que medir uma série de tempos de transição e os efeitos da adsorção são maximizados para tempos de transição curtos.

Pode dizer-se, no entanto, que a cronopotenciometria é um método de utilização restrita no estudo de fenómenos de adsorção. Técnicas tais como a cronocoulometria, devem ser usadas preferencialmente para estes estudos. Apesar disso, a cronopotenciometria indica-nos se um processo de adsorção faz, ou não, parte do processo global de eléctrodo; por outro lado, também fornece um valor aproximado da concentração superficial das espécies adsorvidas e consequentemente pode usar-se para indicar que alterações no sistema, tais como a temperatura, a concentração, etc., podem actuar na adsorção.

É ainda conveniente mencionar, que os modelos de adsorção descritos se referem apenas aos casos limite.

Entre os modelos AR.SR, SAR e SR.AR, o modelo SAR representa o caso intermédio entre os modelos AR.SR e SR.AR. Por conseguinte, será mais seguro usar aquele modelo, sempre que o processo exibir apenas uma onda cronopotenciométrica.

12 Processos em que Há Inversão de Corrente

$$O + n\,e^- \rightarrow R$$

$$R - n\,e^- \rightarrow 0$$

De acordo com este modelo, a redução da espécie oxidante O verifica-se antes de se ter atingido o tempo de transição τ. Ao fim deste tempo, a corrente inverte-se, e a espécie redutora R, que resultará da redução de O na primeira etapa, oxida-se, produzindo a espécie O.

O tratamento matemático deste modelo, (redução seguida de oxidação), foi desenvolvida por Berzins e Dlahay [22]. De acordo com a lei de Fick, e resolvendo o problema das condições aos limites, em termos de $C_R(x, t^1)$ e $C_0(x, t^1)$, onde t^1 é o tempo correspondente à electrólise inversa (oxidação), foi obtida a seguinte

expressão para τ^1, para o caso em que a espécie R é solúvel [5,22]:

$$\tau^1 = \left| \frac{\theta^2}{(\theta+\lambda^1)^2 - \theta^2} \right| \tau$$

$$\theta = \frac{i}{nFD_R} \qquad \lambda^1 = \frac{i^1}{nFD_R}$$

onde os termos τ e i se referem à etapa electroquímica progressiva (redução), τ^1 e i^1 dizem respeito ao processo electroquímico inverso ou regressivo (oxidação) e D_R designa o coeficiente de difusão da espécie R.

Quando i e i^1 são iguais, as funções θ e λ^1 são também iguais, podendo escrever-se:

$$\tau^1 = \frac{\tau}{3}$$

Esta relação pode usar-se como um critério de diagnóstico da solubilidade da espécie R no electrólito.

Se R é insolúvel e permanece no eléctrodo, obter-se-á [10]:

$$\tau^1 = \tau$$

Quanto às expressões que traduzem o potencial em função do tempo [5], dependem do grau de reversibilidade do processo de eléctrodo, sendo diferentes conforme este é irreversível, reversível, ou quase-reversível.

13 Outros Estudos Cronopotenciométricos

Para além dos tratamentos teóricos apresentados, outros esquemas reaccionais foram estudados pela técnica da cronopotenciometria a corrente constante. Dentre estes e sem pretendermos ser exaustivos, podemos destacar os seguintes estudos:

-Reacção electroquímica seguida por um processo catalítico [47], o que pode ser esquematizado do seguinte modo:

$$O + n e^- \rightarrow R$$

$$R + z \rightarrow 0$$

-Reacções de redução consecutivas, seguidas por inversão, ou cessação da corrente [33, 34].

-Reacção de oxidação seguida por reacção de redução, em que a espécie reduzida é solúvel e se encontra envolvida numa subsequente reacção química de 1ª ordem [35].

-Idem em que a espécie reduzida é insolúvel [36].

-Reacção de oxidação seguida de redução, em que a espécie reduzida sofre decomposição imediata e irreversível, em duas ou mais espécies, as quais não são electroquímicamente activas ao potencial da reação directa, mas reagem após inversão da corrente [5, 37].

14 Desvios das Relações Teóricas

O desenvolvimento das equações cronopotenciométricas, para qualquer dos possíveis esquemas de reacção, é efectuado tendo em atenção as condições postuladas para os sistemas ideais.

Experimentalmente, é necessário fazer as medições na zona em que estas condições são aplicáveis e evitar interferências nos fenómenos que interessa estudar, o que nem sempre se torna possível. É assim importante conhecer os principais factores responsáveis pelos desvios entre os resultados experimentais e os correspondentes teóricos, pelo que os iremos analisar de seguida.

14.1 Não linearidade do campo de difusão

Deve usar-se sempre um eléctrodo plano para evitar a não linearidade do campo de difusão e as condições experimentais devem ser tais, que a difusão seja uni-direccional e perpendicular à superfície do eléctrodo.

Quando isso é impossível, passa a verificar-se a difusão cilíndrica, ou esférica, (caso, por exemplo, dos eléctrodos de metais líquidos).

Estas condições foram estudadas por diversos investigadores [5, 38-40], que sugeriram os seguintes parâmetros correctivos para a equação de Sand:

-Para a difusão cilíndrica

$$i\,\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D_0)^{1/2}}{2} \left| \frac{1}{1 - \frac{(\pi D_0 \tau)^{1/2}}{4r}} \right|$$

-Para a difusão esférica

$$i\,\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D_0)^{1/2}}{2} \left| \frac{1}{1 - \frac{(\pi D_0 \tau)^{1/2}}{2r}} \right|$$

Nestas relações r é o raio do cilindro ou da esfera.

Se as condições usadas são tais, que o termo $(\pi D\tau)^{1/2}/zr$ é muito pequeno relativamente à unidade, ou, por outras palavras, se as dimensões do eléctrodo (r) são grandes comparadas com a espessura da camada de difusão, dada por $(D\tau)^{1/2}$, então a equação de Sand é directamente aplicável sem qualquer correcção.

14.2 Migração

Na ausência de um electrólito suporte, o tempo de transição pode ser incrementado pelos efeitos da migração, o que foi primeiramente observado por Sand [15], em 1901.

Nessas condições a densidade de corrente de descarga virá multiplicada por um termo correctivo $(1-t^+)$, onde t^+ representa o nº de transporte catiónico. Neste caso a equação de Sand virá:

$$i\,\tau^{1/2} = \frac{nFC^0(\pi D_0)^{1/2}}{2(1-t^+)}$$

Na prática esta equação não é inteiramente válida, pelo que estudos posteriores [41] conduziram ao estabelecimento de expressões mais rigorosas, e sua verificação experimental.

14.3 Convecção

A convecção consiste num movimento da solução em relação ao eléctrodo, que pode ter diferentes origens, como por exemplo a transmissão acidental de vibrações à célula de medida, ou a existência dum gradiente de densidade provocado por uma eventual diferença de densidades entre as substâncias que se produzem e as que se consomem no eléctrodo.

Este fenómeno é particularmente significativo no caso dos eléctrodos colocados em posição vertical [42]. Orientando os eléctrodos horizontalmente, de modo que as espécies menos densas permaneçam sobre as mais densas, obtém-se uma minimização de tal fenómeno.

Pode ainda diminuir-se os efeitos da convecção pela utilização de eléctrodos munidos de uma protecção [17].

Esta protecção apresenta a vantagem de orientar os gradientes de concentração segundo uma direcção normal à superfície do eléctrodo, contribuindo deste modo para a aproximação das condições ideais de difusão linear. Utilizando eléctrodos protegidos e com uma orientação adequada, pode-se manter as condições de difusão linear, durante cerca de 5 min.

Os efeitos de convecção são mais evidentes para tempos de transição grandes e resultarão num incremento do produto $i\tau^{1/2}$, pelo que convirá usar tempos de transição curtos para assegurar a insignificância de tais efeitos [43, 44].

14.4 Efeito da dupla camada

Quando se aplica a um eléctrodo um impulso de corrente constante, uma fracção dessa corrente é usada para carregar o condensador constituido pela dupla camada electroquímica ao potencial da reacção de eléctrodo e só a restante é utilizada para o desenrolar de tal reacção, isto é:

$$i = i_c + i_f$$

onde i_c é a corrente capacitiva e i_f a corrente farádica.

O efeito da carga da dupla camada traduz-se na prática na distorção da parte inicial da curva potencial-tempo. A avaliação de tal efeito foi efectuada por Gierst e Juliard [45] e Bard [42], supondo que a carga da dupla camada é constante durante o tempo τ. Ter-se-á então:

$$Q_c = C_c \, \Delta E$$

onde C_c é a capacidade da dupla camada, donde:

$$i_c = C_c \frac{\Delta E}{\tau}$$

Então:

$$i = \frac{nFC^0 (\pi D)^{1/2}}{2\,\tau^{1/2}} + C_c \frac{\Delta E}{\tau}$$

$$i\,\tau^{1/2} = \frac{nFC^0 (\pi D)^{1/2}}{2} + C_c \frac{\Delta E}{\tau^{1/2}}$$

Esta equação mostra que para uma dada concentração, a influência da carga da dupla camada será mais pronunciada para tempos de transição curtos, em que o termo "$C_c \Delta E/\tau^{1/2}$" será maior, que para tempos de transição grandes.

Para tempos de transição muito grandes pode mesmo dizer-se que a carga da dupla camada não provoca qualquer desvio.

Considerando que toda a corrente aplicada, i, está envolvida na etapa electroquímica, ter-se-á:

$$Q_e = i\,\tau$$

e

$$\frac{Q_c}{Q_e} = \frac{C_c \, \Delta E}{i\,\tau}$$

ou:

$$\frac{Q_c}{Q_e} = \frac{4iC_c \, \Delta E}{n^2 F^2 (C^0)^2 \, \pi D}$$

onde Q_c é a quantidade de electricidade usada para carregar a dupla camada e Q_e a quantidade de electricidade utilizada na reacção de eléctrodo.

Esta última equação mostra que a minimização da razão Q_c/Q_e, isto é, a redução dos efeitos da dupla camada, implica o uso de concentrações (C^0) elevadas e baixas densidades de corrente (i).

14.5 Rugosidade superficial do eléctrodo

No caso de eléctrodos rugosos, a difusão não é estritamente linear e a equação de Sand não pode ser aplicada nessas condições.

Considerando as irregularidades superficiais do eléctrodo como um acidente de perfil sinusoidal, haverá uma contribuição esférica para a difusão.

Supondo que o eléctrodo funciona em regime estacionário, Wagner [46] mostrou que, para uma espessura da dupla camada grande relativamente à amplitude da rugosidade, a área de difusão é idêntica à área geométrica do eléctrodo.

À medida que a espessura da dupla camada decresce, a rugosidade do eléctrodo torna-se mais significativa, e a área de difusão aproxima-se da área superficial real do eléctrodo. São então de esperar desvios positivos do produto $i\tau^{1/2}$, à medida que a densidade de corrente aumenta, em virtude da rugosidade do eléctrodo.

O efeito da rugosidade superficial do eléctrodo, foi ainda discutido por vários outros investigadores, dos quais salientamos Gerischer e Delahay [47], Müller e Hackerman [48], Reinmuth [29] e Bard [42]. Este último sugeriu mesmo, em 1963 [49], um método para corrigir os efeitos da rugosidade do eléctrodo, assim como os da adsorção à superfície deste, oxidação e carga da dupla camada, nas determinações do tempo de transição.

14.6 Adsorção de substâncias não electroactivas à superfície do eléctrodo

Em geral, a adsorção de impurezas causa um bloqueamento parcial da superfície do eléctrodo resultando num aumento da densidade de corrente e,

consequentemente, num decréscimo do tempo de transição τ.

Gierst e Juliard [45] observaram um decréscimo linear do produto $i\tau^{1/2}$ com a densidade de corrente ao adicionarem gelatina a uma solução contendo cadmiões.

Outros efeitos, tais como uma alteração dos pârametros cinéticos, (por exemplo,decréscimo na constante de velocidade e no coeficiente de transferência) e a introducção de uma nova etapa lenta no processo electroquímico (transferência de reagentes através da camada adsorvida à superfície do eléctrodo), foram também mencionados por Paunovic [12].

14.7 Películas de óxido na superfície do eléctrodo

O efeito nas curvas potenciométricas, da formação ou redução de um filme de óxido, é semelhante ao efeito da adsorção de espécies electroactivas à superfície do eléctrodo: aumento de $i\tau^{1/2}$ com o aumento de densidade de corrente.

A formação de tais películas pode preceder, seguir, ou ocorrer simultâneamente, com a reacção de eléctrodo.

Anson e Lingane [50] e Bard [42, 51], estabeleceram um factor correctivo aser aplicado neste caso na equação de Sand, factor esse que contém a quantidade de electricidade envolvida no processo (Q). Após esta correcção, a equação de Sand apresentará o seguinte aspecto:

$$i\tau^{1/2} - \frac{Q}{\tau^{1/2}} = \frac{nFC(\pi D)^{1/2}}{2}$$

15 Aplicações da Cronopotenciometria

Os principais domínios de aplicação desta técnica são os seguintes:

15.1 Estudo do mecanismo de reacções electroquímicas e cinética dos processos de eléctrodo

Reinmuth, em 1960 [10], propôs quatro critérios de diagnóstico, designadamente:

1) O primeiro baseia-se no traçado de uma representação linear de uma função logaritmica do tempo t e do tempo de transição τ, ln G (t, τ) versus o potencial E

$$E = f[\ln G(t,\tau)]$$

e no cálculo do declive desta recta, representado matemáticamente por:

$$\frac{\partial f[\ln G(t,\tau)]}{\partial E}$$

$\tau^{1/2} - t^{1/2}$; $\tau^{1/2} - t^{1/2}/\tau^{1/2}$; $(\tau^2 - t^{1/2})/\tau^{1/2}$ são exemplos da função G (t, τ).

2) O segundo baseia-se na razão dos tempos de transição da reacção directa e inversa, determinados pelo método cronopotenciométrico com inversão de corrente:

$$\tau/\dot{\tau}$$

3) O terceiro baseia-se na variação de $E_{\tau/4}$ com o logaritmo da densidade de corrente imposta:

$$\frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln i}$$

4) O último baseia-se na variação de $E_{\tau/4}$ com o logaritmo da concentração no seio da solução, da espécie que reage à superfície do eléctrodo, C^o:

$$\frac{\partial E_{\tau/4}}{\partial \ln C^0}$$

Aplicando simultâneamente estes quatro critérios, é possível determinar, pelo menos nalguns casos, qual o verdadeiro mecanismo da reacção em estudo, o que iremos a seguir exemplificar:-

Assim, se considerarmos G $(t,\tau) = \tau^{1/2} - t^{1/2}/\tau^{1/2}$, representarmos o potencial E em função do lnG(t,τ) e obtivermos uma recta de coeficiente angular igual a RT/nF e ainda:

$$\partial E_{\tau/4} / \partial \ln C^0 = 0$$

$$\partial E_{\tau/4} / \partial \ln i = 0$$

$$\tau/\dot{\tau} = 1/3$$

então podemos concluir que se trata de uma reacção electroquímica reversível, que pode ser representada esquemáticamente por:

$$O + n e^- \rightleftharpoons R$$

onde O e R designam respectivamente as espécies oxidada e reduzida as quais neste caso são ambas solúveis.

Contudo, para além destes, outros critérios de diagnóstico se podem extrair do exposto anteriormente, para a determinação adequada dos diversos esquemas cinéticos. De entre vários trabalhos publicados sobre este assunto [50,52,53] podemos destacar um de Reinmuth publicado em 1960 [10].

15.2 Determinação de coeficientes de difusão

Tendo em conta a expressão simplificada da lei de Sand, que permite calcular $\tau^{1/2}$ designadamente:

$$\tau^{1/2} = \frac{nFC_O^o(\pi D_O)^{1/2}}{2i}$$

e representando $i\tau^{1/2}$ em função de i, obter-se-á uma recta paralela ao eixo das abcissas, uma vez que $i\tau^{1/2}$ é independente de i, e que intersecta o eixo das coordenadas num ponto dado por $nFC_O^o(\pi D_O)^{1/2}/2$ donde é possível calcular D_O tendo em conta que nFC_O e π são valores constantes e conhecidos.

Um segundo processo susceptível de ser utilizado para o cálculo do coeficiente de difusão D_O é através do coeficiente angular da recta de $i\tau^{1/2}$ em função de C, o qual é igual a

$$nF(\pi D_O)^{1/2}$$

Senderoff e Mellors [52,54] fizeram ainda determinaçoes do coeficiente de difusão D_O a diferentes temperaturas, e através da representação desses valores em função de i/T, calcularam a energia de activação para a difusão das espécies reagentes.

15.3 Estudo dos iões complexos

O estudo do mecanismo de redução de iões complexos e a cinética de formação e dissociação desses iões complexos pode ser, por exemplo, efectuada através dos conceitos teóricos desenvolvidos nas secções 5 e 10.

Tais estudos têm vindo a ser efectuados por vários investigadores, de que se destacam Delahay, [18], Inman e Bockris [55].

15.4 Estudos de adsorção

Laitinem e outros [56] estudaram a aplicação do método cronopotenciométrico ao estudo quantitativo da adsorção de espécies a superfície do elétrodo e concluiram que a presença do fenómeno de adsorção na gama de valores de potencial correspondente aos tempos de transição medidos, provoca uma dilatação dos tempos de transição, assim como um coeficiente de difusão dependente da concentração e de valor mais elevado que na ausência deste fenómeno. Verifica-se ainda que adsorção de espécies electroactivas à superfície do electrodo provoca um aumento de $i\tau^{1/2}$ em relação ao teórico e o acréscimo deste valor com o aumento da densidade de corrente.

O cálculo quantitativo da concentração à superfície do electrodo, da espécie adsorvida Γ requer o conhecimento prévio do mecanismo da reação do electrodo, uma vez que a equação $i = f(\tau)$ através da qual é possível calcular Γ, varia com o mecanismo da reacção.

15.5 Doseamento de espécies em solução (análise química)

Representando $i\tau^{1/2}$ em função da concentração da espécie electroactiva e desde que o respectivo coeficiente de difusão não varie, obtem-se uma linha recta que pode ser usada como uma recta de calibração, para a determinação do valor de tal concentração em solução. A precisão da determinação da concentração por este método, depende da ausência de variação de corrente e da constância de temperatura durante o ensaio, asssim como da precisão da medida do tempo de trasição.

Uma vez que a linearidade do traçado de $i\tau^{1/2}$ em função da concentração, exige a constância do coeficiente de difusão, a flutuação de temperatura que pode ser tolerada durante os ensaios é determinada pela taxa de variação do coeficiente de difusão com a tempera tura.

16 Outras Técnicas Cronopotenciométricas

Para além da técnica aqui analisada, que é a clássica cronopotenciometria a corrente constante, existem outros métodos cronopotenciometrico dos quais podemos salientar os seguintes:

- Cronopotenciometria com corrente programada, em que a corrente imposta ao electrodo varia em função do tempo, linearmente, exponencialmente, com uma potência, raiz quadrada, ou raiz de ordem n, ou ainda, como uma função sinusoidal do tempo.
- Cronopotenciometria de corrente alternada (em que a corrente continua de electrólise se sobrepõe uma corrente alternada, normalmente de pequena e constante amplitude).
- Cronopotenciometria derivada (baseada na medida da velocidade de variação de potêncial E com o tempo, representada pela 1ª derivada dE/dt, em função do tempo).

Embora seja uma técnica eleborada, a cronopotenciometria com corrente programada é particularmente vantajosa para o estudo de sistemas de vários componentes e reações plurielectrónicas [17].

Quando a cronopotenciometria derivada, tal como a cronopotenciometria de corrente alternada, permite uma medida de tempo de transição com bastante maior precisão, que a cronopotenciometria a corrente constante [5].

Contudo, apesar das suas vantagens incontestáveis, a cronopotenciometria derivada apresenta alguns inconvenientes. Por exemplo, para a aplicação deste método, é necessário possuir informação prévia sobre a reversibilidade da reacção electroquimica do processo em estudo e no caso de tal reacção ser irreversível, conhecer o valor do coeficiente α.

Finalmente, podemos ainda citar a conopotenciometria cíclica, como uma variante da já referida cronopotenciometria com inversão do sentido da corrente, e na qual a corrente aplicada é sucessivamente invertida, após cada tempo de transição.

Agradecimentos

O presente estudo insere-se no âmbito de um projecto de investigação financiado pela Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, Portugal (contrato nº 87289).

REFERÊNCIAS

[1] Gaur, H.C. e Jindal, H.L.(1967). *Electroanal. Chem.*, **14**, 297.

[2] Herman, H.B. e Bard, A.J.(1963). *Anal. Chem.*, **35**, 1121.

[3] Murray, R.W. e Reilley, C.N., (1962). *J. Electroanal. Chem.*, **3**, 182.

[4] Takemovi Y., Kambara T., Senda M. e Tachi I. (1957). *J. Phys. Chem.*, **61**, 968.

[5] Rakesh K.J., Harish C.G. e Barry J.W. (1977). *J Electroanal. Chem.*, **79**, 211.

[6] Butler J.A.V., e Armstrong G. (1933). *Proc. Royal Soc. A.*, **139A**, 406.

[7] Butler J.A.V. e Armstrong G. (1934). *Trans. Far. Soc.*, **30**, 1173.

[8] Delahay P. e Mamantov G. (1955). *Analytical Chemistry*, **27**, nº4, 478.

[9] Delahay P. (1954). New Instrumental Methods in Electrochemistry, *Interscience*.

[10] Reinmuth W.H. (1960). *Anal. Chem.*, **32**, 1514.

[11] Murray R.W. e Reilley C. (1963). Electroanalytical Principles, *Interscience*.
[12] Paunovic M. (1967). *J. Electroanal. Chem.*, **14**, 447.
[13] Yeager E. e Kuta J. (1970). *Physical-Chemistry - An Advanced Treatise*, capítulo IV, vol. IX, ed. A.H. EH. Eyring, Academic Press.
[14] Weber H.F. (1879). *Wied Ann. Physik*, **7**, 536.
[15] Sand H.J.S. (1901). *Phil. Mag.*, **1**, 45.
[16] Roseburgh T.R. e Miller W.L. (1910). *J. Phys. Chem.*, **14**, 6816.
[17] Bard A.J. e Faulkner LR. (1983). *Electrochimie - Principles, Methodes et Aplications*, Mason Paris.
[18] Delahay P. e Berzins T. (1953). *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2486.
[19] Iwamoto R.T. (1959). *An. Chem.*, **31**, 1062.
[20] Peters D.G. e Burden S.L. (1966). *An. Chem.*, **38**, 530.
[21] Eyring H., Glasstone S. e Laydler K.J. (1939). *J. Phys. Chem.*, **7**, 1053.
[22] Berzins T. e Delahay P. (1953). *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4205.
[23] Sequeira C.A.C. (1988). *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 203.
[24] Reilley C.N., Everett G.W. e Johns R.H. (1955). *An. Chem.*,**27**,483.
[25] Kambara T. e Tachi I. (1957).*J. Phys. Chem.*, **61**, 1405.
[26] Pierce B.O. (1929). *A Short Table of Integrals*, 116-120, 3ª edição.
[27] Delahay P., Mattax C.C. e Berzins T. (1954). *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5319.
[28] Lorenz W. (1955). *Z. Electrochem.*, **59**, 730.
[20] Reinmuth W.H. (1961). *Anal. Chem.*, **33**, 485.
[30] Reinmuth W.H. (1961). *Anal. Chem.*, **33**, 322.
[31] Anson F.C. (1961). *An. Chem.*,, **33**, 1123.
[32] Tatwawadi S.V. e Bard J. (1964). *Anal. Chem.*, **36**, 2.
[33] Palke W.E., Russell C.D. e Anson F.C. (1962). *Anal. Chem.*, **34**, 1171.
[34] Testa A.C. e Reinmuth W.H. (1961). *Anal. Chem.*, **33**, 1324.
[35] Furlani C. e Merpurgo G. (1959/60). *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 351.
[36] Hanck K.W. e Deanheardt M.L. (1973). *Anal Chem.*, **45**, 179.
[37] King R.M. e Reilley C.N. (1960). *J. Electroanal. Chem.*, **1**, 434.
[38] Hurwitz H. (1964). *J. Electroanal. Chem.*, **7**, 368.
[39] Mamantov G. e Delahay P. (1954). *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5323.
[40] Peters D.G. e Lingane J.J. (1961). *J. Electroanal. Chem.*, **2**,1.
[41] Morris M.D. e Lingane J.J. (1963). *J. Electroanal. Chem.*, **6**, 300.
[42] Bard A.J. (1961). *An. Chem.*,**33**, 11.
[43] Delahay P. e Mattax C.C. (1954). *J. Am. Chem. Soc.*, **76**,874.
[44] Laitinen H.A. e Kolthoff I.M. (1939). *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3344.
[45] Gierst L. e Juliard A. L. (1953). *J. Phys. Chem.*, **57**, 701.
[46] Wagner C. (1954). *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 225.
[47] Gerischer H. e Delahay P. (1958). *Anal. Chem. Acta*, **18**, 12.
[48] McMuller J.J. e Hackerman N. (1959), *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 341.
[49] Bard A.J. (1963). *Anal. Chem.*, **35**, 340.
[50] Anson F.C. e Lingane J.J. (1957). *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1015.
[51] Bard A.J. (1963). *Anal. Chem.*, **35**, 340.
[52] Senderoff S., Mellors G. W. e Reinhart W.J. (1965). *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 840.
[53] Roberts Jr. J.H. e Sawyer D.T. (1965). *Electrochimica Acta*, **10**, 989.
[54] Senderoff S. e Mellors G.W. (1966). *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 66.
[55] Bockris J. O'M., Inman D., Reddy A.K.N. e Srinivasan S. (1963). *J. Electroanal. Chem.*, **5**, 476.
[56] Laitinen H. A. e Chambers L.M., (1964). *Anal. Chem.* , **36**, 5.

Mais um êxito!

DE ENGENHARIA

3a Feira de Empregos e Estágios de Engenharia

Uma organização da Associação dos Estudantes do Instituto Superior Técnico

A Nonrecursive Cepstral Factorization Algorithm

M. D. Ortigueira

Instituto Superior Técnico and INESC

RESUMO

Usando as relações directas entre os coeficientes do preditor linear e o cepstrum, descobertos por Schroeder [1], um algoritmo não-recursivo para factorização espectral é proposto.

ABSTRACT

Using direct relations between linear predictor coefficients and cepstrum discovered by Schroeder [1], a nonrecursive algorithm for spectral factorization is proposed.

1 Introduction

In a later paper [1] Schroeder showed how to relate directly cepstrum and predictor coefficients. We are going to describe those relations.

Let $A(z)$ be a minimum phase polynomial

$$A(z)=\sum_{0}^{N} a_i z^{-i} \qquad a_0=1 \tag{1}$$

and $C(z)$ the corresponding cepstral Z-transform:

$$C(z)=\sum_{1}^{\infty} C_n z^{-i} \tag{2}$$

Schroder showed that the cepstrum can be computed from

$$C_n=\sum \frac{\left(k_1+k_2+k_3+\ldots+k_N-1\right)!}{k_1!\ldots k_N!}\left(-a_1\right)^{k_1}\ldots\left(-a_N\right)^{k_N} \tag{3}$$

with n= 1,2,...and the sum is to be taken over k_i (i=1,..., N) such that

$$\sum_{i=1}^{N} ik_i=n \tag{4}$$

On the other hand, predictor coefficients, can be computed from the cepstrum by:

$$a_n=\sum \frac{1}{k_1!\ldots k_n!}\left(-C_1\right)^{k_1}\ldots\left(-C_n\right)^{k_n} \tag{5}$$

with n=1,..., N and the are such that

$$\sum_{i=1}^{n} ik_i=n \tag{6}$$

It is not hard to conclude that the cepstrum polynomial corresponding to a maximum phase polinomial $A(z^{-1})$,

$$A\left(z^{-1}\right)=\sum_{i=0}^{N} a_i z^i \qquad a_0=1 \tag{7}$$

is

$$C\left(z^{-1}\right)=\sum_{1}^{\infty} C_n z^n=\sum_{-\infty}^{-1} C_{-n} z^{-n} \tag{8}$$

This fact will be useful in the next section.

2 Cepstral factorization

Let $R(z)$ be given by

$$R(z)=A(z).A(z^{-1}) \tag{9}$$

$$=\sum_{-N}^{N} r_n z^{-n} \tag{10}$$

with

$$r_n=\sum_{0}^{N-n} a_i a_{i+n} \tag{11}$$

In order to apply the previous results we have to transform $R(z)$ into a minimum or a maximum phase polynomial. Rewrite (10) as:

$$R(z)=\sum_{0}^{N} r_n\left(z^{-n}+z^n\right) \tag{12}$$

Let T be a lower triangular matrix such that:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ z+z^{-1} \\ z^2+z^{-2} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ z^n+z^{-n} \end{bmatrix}=T\cdot\begin{bmatrix} 1 \\ z+z^{-1} \\ \left(z+z^{-1}\right)^2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \left(z+z^{-1}\right)^n \end{bmatrix} \tag{13}$$

This matrix is easily obtained recursively and its elements are given by:

Original entregue para publicação em 6 de Dezembro de 1990

$$T_{ij}=\begin{cases} 0 & i<j \\ T_{i-1,j-1}-T_{i-2,j} & i\geq j, i\geq 2, j>0 \\ -T_{i-2,0} & j=0, i\geq 2 \end{cases} \tag{14}$$

with $T_{00}=T_{11}=1$ and $T_{10}=0$.

For example, if n = 6, we have:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & . & . & . & & 0 \\ 0 & 1 & . & & & & . \\ -2 & 0 & 1 & . & & & . \\ 0 & -3 & 0 & 1 & . & & . \\ 2 & 0 & -4 & 0 & 1 & . & . \\ 0 & 5 & 0 & -5 & 0 & 1 & 0 \\ -2 & 0 & 9 & 0 & -6 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Using (14) and with the change of variable defined by

$$w=z+z^{-1} \tag{15}$$

$R(z)$ is converted in

$$R(w)=\sum_{i=0}^{N}\gamma_i w^i \tag{16}$$

were

$$\begin{bmatrix} \gamma_0 \\ . \\ . \\ . \\ \gamma_n \end{bmatrix}=T\cdot\begin{bmatrix} r_0 \\ . \\ . \\ . \\ r_n \end{bmatrix} \tag{17}$$

The algorithm we are going to describe is valid only if the system is minimum or maximum phase. We have to find the root distribution. If $R(w)$ is minimum or maximum phase, we can apply it.

We do not lose generality in normalizing γ_0 to 1. This leads to the possibility of a direct application of Schroder's formula (3) to obtain the cepstrum $C^{\gamma}(z)$. To obtain $C^r(z)$, the cepstrum corresponding to $R(z)$ we have to use the inverse T^{-1} of T. T^{-1} is recursively computed and it is given by:

$$T^{-1}_{ij}=\begin{cases} 0 & i<j \\ T^{-1}_{i-1j-1}-T^{-1}_{i-1j+1} & i\geq j>0 \\ 2T^{-1}_{i-1j+1} & j=0, i>0 \end{cases} \tag{18}$$

For example with n = 6 we obtain:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & . & . & . & & 0 \\ 0 & 1 & . & & & & . \\ 2 & 0 & 1 & . & & & . \\ 0 & 3 & 0 & 1 & . & & . \\ 6 & 0 & 4 & 0 & 1 & . & . \\ 0 & 10 & 0 & 5 & 0 & 1 & 0 \\ 20 & 0 & 15 & 0 & 6 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

with this transformation it is a simple task to get $C^r(z)$ from $C^{\gamma}(w)$:

As

$$\begin{bmatrix} C^r_1 \\ . \\ . \\ . \\ C^r_n \\ . \\ . \\ . \end{bmatrix}=T^{-1}\cdot\begin{bmatrix} C^{\gamma}_1 \\ . \\ . \\ . \\ C^{\gamma}_n \\ . \\ . \\ . \end{bmatrix} \tag{19}$$

we have:

$$C^{\gamma}(z)=\sum_{1}^{\infty}C^{\gamma}_n\left(z+z^{-1}\right)^n=\sum_{1}^{\infty}C^r_n\left(z^n+z^{-n}\right)=\sum_{-\infty}^{\infty}C^r_n z^n \tag{20}$$

The use of (5) allows us to obtain a_n (n = 1,..., N). It is not hard to conclude that the algorithm remains valid if all the zeros of $A(z)$ are on the unit circle, but are not real.

3 Conclusions

The algorithm we have just proposed may be an alternative to the usual factorization algorithms at least for values of N not very high. However, the computational cost may be too extensive in high order values.

References

[1] Schroerder, M.R.(1981). Direct (Nonrecursive) Relations between Cepstrum and Prediction Coefficients, *IEEE Trans. on ASSP*, **29**, 2 April.

[2] Abramowitz, M. and Stegun, I.A.(1965). *Handbook of Mathematical Functions*, New York, Dover.

LAB. MATERIAIS ISOLANTES

LAB. ENSAIOS ENVELHECIMENTO CLIMÁTICOS

LAB. TERRAS E RESISTIVIDADES

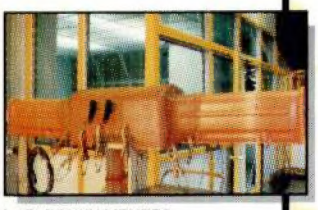
LAB. ALTA TENSÃO

LAB. APARELHOS DE PRECISÃO ELECTRÓNICOS

LAB. ELECTROTECNIA (Ensaios in situ)

LAB. CROMATOGRAFIA

LAB. ENSAIOS MECÂNICOS



LAB. EQUIPAMENTOS DE SEGURANÇA E DE FERRAMENTAS TET

LAB. QUÍMICA APLICADA

LAB. FOTOTECNIA

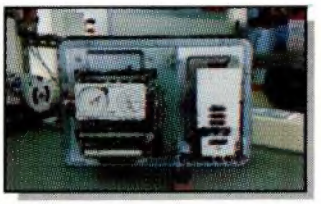
Laboratórios em desenvolvimento

- HIGIENE INDUSTRIAL
- ENSAIOS DE LUMINÁRIAS P/ ILUMINAÇÃO PÚBLICA
- ELECTROACÚSTICA
- MEDIÇÃO DE PERDAS E CONSUMOS EM APARELHAGEM

Laboratórios em estudo

- ENSAIOS DE POTÊNCIA P/ APARELHAGEM BT
- MEIO AMBIENTE QUALIDADE DO AR
- MASSAS E LUBRIFICANTES
- ENSAIOS DE CABOS DE ENERGIA

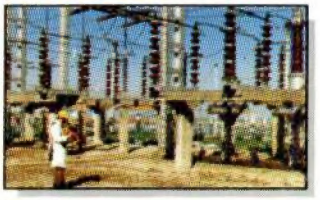
LAB. ENSAIOS DE CORROSÃO E REVESTIMENTOS



LAB. APARELHOS DE PRECISÃO ELECTROMECÂNICOS

LAB. MEIO AMBIENTE – QUALIDADE DAS ÁGUAS

LAB. ENSAIOS ENVELHECIMENTO ALTAS CORRENTES



LAB. TERMOGRAFIA

LABORATÓRIOS EDP

AO SERVIÇO DE TODOS

•

CONTACTE-NOS

LABORATÓRIOS EDP
Rua Cidade de Goa, 4
2686 Sacavém CODEX

Telef. 941 12 62
Telex 16083 EDP LC P
Telefax 941 92 54

LAB. PADRÕES GRANDEZAS ELÉCTRICAS

LAB. MICROBIOLOGIA

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
1911-1991

COMEMORAÇÕES DOS 80 ANOS

CERIMÓNIA DE ANIVERSÁRIO - SESSÃO SOLENE DE 24 DE MAIO DE 1991

SEMANA PEDAGÓGICA - 18 A 22 DE MARÇO DE 1991
SEMANA DA COOPERAÇÃO - 6 A 10 DE MAIO DE 1991
SEMANAS I. S. T. - EMPRESAS
2.ª SEMANA DE ENGENHARIA AUTOMÓVEL - 11 A 15 DE NOVEMBRO
CONGRESSOS E SEMINÁRIOS EM DIVERSAS ÁREAS DE INOVAÇÃO TECNOLÓGICA
ACTIVIDADES DEPARTAMENTAIS
SEMANAS DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA

ACTIVIDADES CULTURAIS

Exposição e Concurso de Pintura
Recital de Piano
Concerto de Música Rock

CERIMÓNIA DE ENCERRAMENTO - SESSÃO SOLENE 13 DE NOVEMBRO DE 1991

A Comemoração dos 80 Anos do I.S.T. é assinalada pelo lançamento de:

Medalha Comemorativa
Vídeo sobre o I.S.T.
Publicações sobre o I.S.T.
Número Especial da Revista Técnica
Suplemento Especial de «O Expresso»
Logotipo 80 Anos do I.S.T.

1911 - 1991
80 anos